THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Alain DAUNOIS
Attaché de Recherche au C.N.R.S.

Étude des spectres d'électroabsorption
et d'électroréflexion de Cu_2O, CuCl et PbI_2

Soutenue le 14 mai 1974 devant la Commission d'Examen

MM. S. NIKITINE	Président
H. HAKEN	Examinateur
C. BENOIT A LA GUILLAUME	Examinateur
J. L. DEISS	Examinateur

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548025_0004

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Alain DAUNOIS

Attaché de Recherche au C.N.R.S.

Étude des spectres d'électroabsorption
et d'électroréflexion de Cu_2O, CuCl et PbI_2

Soutenue le 14 mai 1974 devant la Commission d'Examen

MM. S. NIKITINE	Président
H. HAKEN	Examinateur
C. BENOIT A LA GUILLAUME	Examinateur
J. L. DEISS	Examinateur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

Edition Décembre 1973

Président : Professeur G. OURISSON
Vice-Présidents : Professeur A. CHAUMONT
Professeur G. LAUSTRIAT
Secrétaire Général : G. KIEHL

PROFESSEURS, MAITRES DE CONFERENCES, DIRECTEURS ET MAITRES DE RECHERCHE DES U.E.R. RESPONSABLES DES DOCTORATS ES-SCIENCES

Doyens honoraires : A. KIRRMANN – P. LACROUTE – H.J. MARESQUELLE – J.H. VIVIEN – G. MILLOT.
Professeurs honoraires : P. de BEAUCHAMP – L. BOISSELET – H. CARTAN – G. CERF – C. CHABAUTY – A. CHRETIEN – J. DENY – Ch. EHRESMANN – Mlle S. GILLET – A. HEE – R. HOCART A. KIRRMANN – G. LEMEE – P. L'HERITIER – A. LICHNEROWICZ – A. MAILLARD H.J. MARESQUELLE – L. NEEL – J. PARROD – Ch. SADRON – F. TERROINE – H. VILLAT – H. WEISS – Et. WOLFF – J. YVON.
Maître de Conférences honoraire : R. WEIL.

Professeurs

J.	ROTHE	Physique du Globe
P.	LACROUTE	Astronomie
J.H.	VIVIEN	Zool. et Embryol. expérimentale
S.	GORODETZKY	Phys. Gén. et Physique Nucléaire
L.	SACKMANN	Mécanique des Fluides
M.	PEREY	Chimie Nucléaire
S.	GOLDSZTAUB	Minéralogie et Pétrographie
P.	JOLY	Biologie Générale
H.	BENOIT	Physicochimie macromoléculaire
P.	CUER	Physique générale et Phys. Corp.
G.	MILLOT	Géologie et Paléontologie
R.	LECOLAZET	Physique du Globe
H.	SAUCIER	Minéralogie
R.	ROHMER	Chimie Minérale
A.	GAGNIEU	Botanique
F.	STUTINSKY	Physiologie Générale
B.	WURTZ	Chimie Biologique
J.	BRENET	Electrochimie
J.P.	EBEL	Chimie Biologique
G.	OURISSON	Chimie
A.	COCHE	Physique Nucléaire
R.	CERF	Physique Générale
J.	FRENKEL	Mathématiques
A.	DELUZARCHE	Chimie
R.	ARMBRUSTER	Physique
A.	ROCHE	Physique du Globe
L.	HIRTH	Microbiologie
A.	FUCHS	Mécanique rationnelle
A.	GALLMANN	Physique
P.	MIALHE	Physiologie animale
D.	MAGNAC	Physique
M.	DAUNE	Biophysique
J.P.	ADLOFF	Chimie Nucléaire
D.	BERNARD	Méthode math. de la Physique
E.	DANIEL	Physique expérimentale
P.	CHEVALLIER	Physique
G.	REEB	Topologie
J.	WUCHER	Physique
M.	BRINI	Chimie
H.	DURANTON	Botanique
R.	WEISS	Chimie
P.	FEDERLIN	Chimie
J.P.	SCHWING	Chimie
M.	SIESKIND	Physique
G.	MONSONEGO	Physique Théorique
C.	WIPPLER	Physicoch. des Hts Polymères industriels
G.	WEILL	Physique
A.	CLAUSS	Chimie
E.	FOLLENIUS	Zoologie
J.	LUCAS	Géologie
J.J.	THIEBOLD	Biologie animale
G.	GLAESER	Mathématiques
J.H.	WEIL	Chimie Biologique
D.	FOATA	Mathématiques
H.	DANAN	Physique Atom. et Physique du Solide
X	FERNIQUE	Mathématiques
F.	GAUTIER	Physique
G.	SUTTER	Physique Electronique
V.	AVANISSIAN	Analyse Supérieure
F.	LACROUTE	Biologie Végétale
J.P.	EBERHART	Minéralogie
J.M.	LEHN	Chimie
Cl.	ROBERT	Physique
F.	BECKER	Physique mathématique
Fr.	SCHALLER	Biologie Générale
Fr.	GAULT	Chimie organique
M.	GOUNOT	Botanique
J.	DEHAND	Chimie Minérale
C.	GODBILLON	Mathématiques
J.	ROUX	Botanique
R.	VOLTZ	Physique Théorique
A.	MICHARD	Géologie
Y.	BOULANGER	Chimie Biologique
J.J.	RIEHL	Chimie
R.	GERARD	Mathématiques
M.	DAIRE	Chimie Phys. ind. et Sc. des Matériaux
G.	DUNOYER de SEGONZAC	Géologie
J.P.	JOUANOLOU	Mathématiques
Cl.	DELLACHERIE	Mathématiques
Ph.	RICHARD	Physiologie animale
J.	FARAUT	Mathématiques
J.P.	RAMIS	Mathématiques générales

Professeurs Associés

A. BANDERET (E.A.H.P.) – H. HAKEN (Phys.) – A.H.M. LEVELT (Math.) – O. LAUDAL (Math.) – R. MILNE (Microbiologie) – L.R. NARANAYAN (Chimie) – C. VIRGILI (Géologie).

Professeurs Conventionnés

V. HOENIG (Médecine). C. KIWIET de JONGE (Géographie)

Maîtres de Conférences Conventionnés

J.P. BAUER (Psychologie) – P. CAHN (Psychologie) – N. KONO (Mathématiques) – A. TABOURET-KELLER (Psychologie)

../....

Maîtres de Conférences et Chargés d'Enseignement

M.	GROSMANN	Physique
Ph.	ROPARTZ	Psycho-Physiologie
G.	SOLLADIE	Chimie Organique
P.	BENVENISTE	Physiologie végétale
D.	VIAUD	Mathématiques
R.	KIRSCH	Zoologie
J.	SOMMER	Chimie appliquée
A.	HINSCHBERGER	Chimie Physique
J.	BROSSAS	Chimie Macromoléculaire
M.	LEROY	Chimie
C.	PESKINE	Mathématiques
M.J.	SCHWING	Chimie Physique
J.Cl.	BERNIER	Chimie Générale
J.J.	FRIED	Mécanique des Fluides
J.	LEITE-LOPEZ	Physique Nucl & Corpusculaire

Maître de Conférences adjoint

J.	SITTLER	Géologie

Professeurs et Maîtres de Conférences du C.U.H.R.

P.	TAGLANG	Physique
J.P.	DONNET	Chimie Physique
R.	WEY	Chimie
J.	STREITH	Chimie
J.	MARTINET	Mathématiques
G.	SCHIFFMANN	Mathématiques
J.	FAURE	Chimie Physique
Fr.	SCHMITT	Physique
Chr.	WINTER	Physique
A.	JAEGLE	Physique
A.	KALT	Chimie Physique
R.	LUTZ	Mathématiques
J.	LAFAYE MR	Physicochimie atom. - ionique
B.	SIFFERT MR	Cristallo. et Mi néralogie

Professeurs et Maîtres de Conférences des I.U.T.

Strasbourg

Ch.	TANIELLIAN	Chimie
M.	GROSS	Chimie

Mulhouse

G.	PERNY	Physique Appliquée
R.	MANQUENOUILLE	Mathématiques Appliquées
G.	METZGER	Electronique
B.	LAVILLE St-MARTIN	Physique Appliquée
R.	STEIN	Physique Electronique

Directeurs et Maîtres de Recherche

J.F.	BIELLMANN	DR	Chimie
P.	BOUVEROT	DR	Physiol. respiratoire
P.	DEJOURS	DR	Physiol. respiratoire
A.	KNIPPER	DR	Phys. nucl. et corpus.
A.	KOVACS	DR	Physicochim. macromol.
J.	MARCHAL	DR	Physicochim. macromol.
P.A.	MEYER	DR	Mathématiques
A.J.P.	MEYER	DR	Physique
J.	MEYER	DR	Botanique
C.	MIALHE	DR	Physiologie
S.	NIKITINE	DR	Physique
A.	PETROVIC	DR	Médecine
P.	REMPP	DR	Physicochim. macromol.
A.	SKOULIOS	DR	Physicochim. macromol.
R.	WEIL	DR	Minéralogie
A.	ZUCKER	DR	Physique Théorique
F.	BECK	MR	Physique nucléaire
J.P.	BECK	MR	Physiologie
M.	BONHOMME	MR	Géologie
H.	BRAUN	MR	Physique corpusculaire
S.	CANDAU	MR	Physique
M.	CHAMPAGNE	MR	Biophysique
J.P.	COFFIN	MR	Phys. nucl. et corpus.
A.	CORET	MR	Physique
M.	CROISSIAUX	MR	Physique nucléaire
M.	DARTIGUENAVE	MR	Chimie Minérale
J.	DOUBINGER	MR	Géologie
S.	EL KOMOSS	MR	Physique
J.P.	VON ELLER	MR	Géologie
J.M.	FRANCK-NEUMANN	MR	Chimie organ. biol.
E.	FRANTA	MR	Physicochimie moléculaire
J.M.	FRIEDT	MR	Physicochim. atom.-ionique
A.	FRIDMANN	MR	Physique corpusculaire
Y.	GALLOT	MR	Physicochim. macromol.
J.B.	GRUN	MR	Physique
G.	KAUFFMANN	MR	Chimie
A.	LLORET	MR	Physique corpusculaire
Th.	MULLER	MR	Physique
G.	MUNSCHY	MR	Physique
M.	NAUCIEL-BLOCH	MR	Physique des Solides
M.	PATY	MR	Physique Corpusculaire
R.	PFIRSCH	MR	Botanique
A.	PORTE	MR	Physiologie
J.	POUYET	MR	Biophysique
J.	RINGEISEN	MR	Physique
J.P.	ROTH	s/Dir. C.R.M.	Physicochim. macromol.
F.	SCHEIBLING	MR	Spectrométrie nucléaire
N.	SCHULTZ	MR	Physique nucléaire
P.	SIFFERT	MR	Phys. rayon.&Electron.nucl.
Cl.	SITTLER	MR	Géologie
Cl.	STRAZIELLE	MR	Physicochim. macromol.
M.	SUFFERT	MR	Basses Energies
Y.	TARDY	MR	Géologie
R.	VAROQUI	MR	Physicochim. macromol.
A.	VEILLARD	MR	Chimie
A.	WAKSMANN	MR	Neurochimie
G.	WALTER	MR	Phys. rayon.& Electron.nucl.
J.P.	WENIGER	MR	Zoologie
J.	WITZ	MR	Biologie Cellulaire
R.	WOLFF	MR	Chimie
R.	ZANA	MR	Physicochim. macromol.
J.P.	ZILLINGER	MR	Physique

A Monsieur Serge NIKITINE

Directeur de Recherche au C.N.R.S.

Directeur du Laboratoire de Spectroscopie

et d'Optique du Corps Solide,

Hommage respectueux et reconnaissant.

A MES PARENTS,

A MA FEMME ET A MES ENFANTS.

Je prie Monsieur le Professeur S. NIKITINE, Directeur du Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide, de bien vouloir accepter l'expression de ma profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il a dirigé ce travail.

Je prie Monsieur le Professeur H. HAKEN d'accepter mes remerciements pour avoir bien voulu me faire l'honneur de siéger dans le Jury.

Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur C. BENOIT A LA GUILLAUME, Directeur de Recherche au CNRS, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail.

Je remercie tout particulièrement Monsieur J.L. DEISS qui, après m'avoir patiemment initié à la Recherche, m'a constamment aidé et conseillé au cours de la réalisation de ce travail. Je tiens à lui témoigner ici l'expression de mon amicale reconnaissance.

Je remercie vivement Messieurs J.C. MERLE et C. WECKER qui ont collaboré à certaines expériences exposées dans cette thèse et avec lesquels j'ai eu de nombreuses et fructueuses discussions.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur K. CHO qui a bien voulu me prodiguer ses conseils pour préciser certains problèmes théoriques.

Je voudrais également adresser mes sincères remerciements à tous les chercheurs du Laboratoire pour leur collaboration amicale et efficace, et en particulier, à Messieurs J. BIELLMANN, M. GROSMANN, J.B. GRUN, J. RINGEISSEN, C. SCHWAB et M. ZOUAGHI.

Je ne saurais oublier de remercier tous les techniciens du Laboratoire, sans la participation desquels

ce travail n'aurait pu être effectué, et en particulier, Messieurs JAMBOIS, FLEISCHMANN, MARTZ, RIEBER, BRUCKER et SCHWALBACH, Mesdames ROBINO et GUIGUE et Mademoiselle JOUCLA.

Enfin, je remercie Monsieur BERNET qui a assuré l'impression de cette thèse.

TABLE DES MATIERES

Page

INTRODUCTION

CHAPITRE I - RAPPELS THEORIQUES SUR LES PROPRIETES OPTIQUES D'UN SOLIDE.

1. CRISTAL NON PERTURBE

1.1 - Introduction 4
1.2 - Constantes optiques 5
1.3 - Transitions interbandes 6
1.4 - Transitions excitoniques 13

2. CRISTAL PERTURBE PAR UN CHAMP ELECTRIQUE

2.1 - Introduction 23
2.2 - Théorie généralisée de l'effet Franz-Keldysh. 24
2.3 - Théorie de l'effet du champ électrique sur les excitons 27

CHAPITRE II - ETUDE THEORIQUE DE L'EFFET DU CHAMP ELECTRIQUE SUR Cu_2O, CuCl ET PbI_2.

1. OXYDE CUIVREUX Cu_2O

1.1 - Symétrie et structure de bandes 38
1.2 - Transitions excitoniques 40
1.3 - Effets du champ électrique 41

2. CHLORURE CUIVREUX CuCl

2.1 - Symétrie et structure de bandes 47
2.2 - Transitions excitoniques 48
2.3 - Effets du champ électrique 49

3. IODURE DE PLOMB PbI_2

3.1 - Symétrie et structure de bandes 53
3.2 - Spectres optiques 55
3.3 - Effets du champ électrique 57

CHAPITRE III - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.

1. Préparation des cristaux 58
2. Basses températures 59
3. Montage optique 60
4. Technique différentielle 63
5. Montages pour les études complémentaires
5.1 - Modulation de polarisation 68
5.2 - Analyse spectrographique différentielle 69
5.3 - Modulation de longueur d'onde 70

CHAPITRE IV - ETUDES COMPLEMENTAIRES SUR LE SPECTRE D'ABSORPTION EXCITONIQUE DE Cu_2O

1. Introduction 71
2. Raie quadrupolaire 1S jaune et phonons 72
3. Raie 1S verte et modulation de longueur d'onde 73
4. Effets de champs électrique et magnétique parallèles sur la série jaune 82

CHAPITRE V - ETUDE EXPERIMENTALE DES SPECTRES D'ELECTRO-REFLEXION DE Cu_2O.

1. Introduction 94
2. Raies excitoniques bleues et violettes 95
3. Spectres ultra-violets 99
4. Interprétation et discussion
4.1 - Séries bleue et violette 104
4.2 - Ultra-violet 111

CHAPITRE VI - ETUDE EXPERIMENTALE DES EFFETS ELECTROOPTIQUES DANS LES SPECTRES EXCITONIQUES DE CuCl

1. Introduction 118
2. Spectres d'électroabsorption 119
3. Spectres d'électroréflexion
   3.1 - Effet linéaire 120
   3.2 - Effet quadratique 121
4. Interprétation et discussion
   4.1 - Effet linéaire 123
   4.2 - Effet quadratique 125

CHAPITRE VI - ETUDE EXPERIMENTALE DES EFFETS D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR LES SPECTRES OPTIQUES DE PbI_2

1. Introduction 131
2. Effets du champ électrique sur la série excitonique fondamentale 132
3. Spectres ultra-violets 137
4. Discussion des résultats expérimentaux
   4.1 - Série excitonique fondamentale 140
   4.2 - Ultra-violet 144

CONCLUSION

INTRODUCTION

La Spectroscopie du Solide qui représente un vaste chapitre de la Physique du Solide est devenue un important moyen d'investigation dans l'étude des propriétés optiques de la matière. Cette étude a été fortement stimulée par le développement récent des techniques différentielles de modulation. Le principe de base de toutes ces techniques est le suivant : dans de nombreux cas, il peut être utile de mesurer, non pas l'absorption ou la réflexion, mais leur dérivée en fonction d'un paramètre physique. Cette mesure de la dérivée présente deux avantages principaux : une singularité optique peut être renforcée au voisinage d'un point critique, alors que le fond continu d'absorption ou de réflexion est éliminé. En réalité, seuls deux paramètres physiques permettent d'obtenir la dérivée exacte du spectre d'absorption ou de réflexion, ce sont la longueur d'onde et la pression. Les autres paramètres, tels que le champ électrique, la température, le champ magnétique..., quoique ne donnant pas la dérivée exacte des spectres, procurent cependant les mêmes avantages expérimentaux aux techniques de modulation correspondantes. La modulation des propriétés optiques d'un cristal est réalisée en appliquant un paramètre perturbateur périodique à ce cristal. La perturbation provoque des variations plus ou moins importantes des constantes optiques, qui se traduisent par une modulation du faisceau lumineux transmis ou réfléchi par le cristal. Cette modulation de la lumière est mesurée par un amplificateur synchrone à asservissement de phase qui permet de détecter des signaux de très faible amplitude.

Ces techniques différentielles de modulation ont été intensément développées et appliquées à de très nombreux matériaux. En particulier, l'étude des spectres d'électroabsorption et d'électroréflexion de semiconducteurs tels que le germanium, le silicium, l'arséniure de gallium, le sulfure de cadmium ... a fourni des renseignements nouveaux et importants sur la structure de bandes de ces composés, par l'identification et la localisation dans la zone de Brillouin de différentes transitions interbandes. Cependant, il a été

démontré que l'interprétation des spectres différentiels ne pouvait négliger l'interaction électron-trou et que les effets excitoniques sont souvent importants, sinon prédominants.

Nous nous sommes donc proposés d'étudier les spectres d'électroabsorption et d'électroréflexion de semiconducteurs dont les spectres excitoniques sont assez bien connus (Cu_2O, CuCl, PbI_2..). Ces spectres excitoniques ont fait l'objet de nombreux travaux, notamment dans ce laboratoire. Les séries jaune et verte de Cu_2O sont attribuées à des transitions excitoniques de deuxième classe vers des états P, alors que les séries bleue et violette sont dues à des transitions excitoniques de première classe vers des états S. Les raies de CuCl et PbI_2 sont également attribuées à des transitions excitoniques de première classe. En outre, les spectres d'absorption et de réflexion de Cu_2O et PbI_2 présentent dans l'ultra-violet, au-delà de l'absorption fondamentale, un grand nombre de structures dont l'interprétation n'est pas définitive.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude systématique des effets du champ électrique sur les spectres optiques des composés intéressant le laboratoire. Les spectres d'électroabsorption au voisinage des séries excitoniques jaune et verte de Cu_2O ont été étudiés auparavant et la plupart des résultats ont déjà été interprétés. Nous nous sommes proposés d'effectuer certaines mesures complémentaires sur la série jaune de Cu_2O, avec un montage plus dispersif et en appliquant conjointement au cristal des champs électrique et magnétique parallèles pour obtenir des renseignements nouveaux sur les dégénérescences des différents niveaux. L'étude préliminaire des spectres d'électroréflexion de Cu_2O et CuCl a été poursuivie et complétée. Enfin, nous avons entrepris une étude détaillée des spectres d'électroabsorption et d'électroréflexion de PbI_2, au voisinage et au-delà de l'absorption fondamentale.

Ce mémoire comporte trois parties principales :

- la première partie (chapitres I et II) est consacrée au rappel des résultats théoriques qui sont à la base de ce travail : théorie générale des propriétés optiques d'un semiconducteur non perturbé, théories des effets du champ électrique sur les transitions interbandes et excitoniques et leur application aux composés que nous étudions Cu_2O, CuCl et PbI_2.

- dans la seconde partie (chapitre III), nous décrivons les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude des spectres d'électroabsorption et d'électroréflexion.

- l'exposé et l'interprétation des résultats expérimentaux constituent la troisième partie (chapitres IV à VII) qui comprend :

  . les mesures du spectre d'absorption de la série jaune de Cu_2O en présence de champs électrique et magnétique parallèles

  . l'étude détaillée des spectres d'électroréflexion de Cu_2O

  . l'étude du spectre d'électroréflexion de CuCl

  . l'étude des spectres d'électroabsorption et d'électroréflexion de PbI_2 au voisinage de l'absorption fondamentale et dans l'ultra-violet.

CHAPITRE I

RAPPELS THEORIQUES SUR LES PROPRIETES OPTIQUES D'UN SOLIDE

1. CRISTAL NON PERTURBE

1.1 Introduction

Les propriétés optiques d'un solide sont interprétées à l'aide d'une structure de bandes électroniques précise de ce solide. Dans un semiconducteur intrinsèque et dans l'approximation à un électron, les états électroniques du cristal sont décrits par des fonctions de Bloch :

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}).e^{i\vec{k}.\vec{r}} \qquad (I.1)$$

et par les énergies $\mathcal{E}_n(\vec{k})$, associées à ces fonctions d'onde . Ces fonctions de Bloch sont des ondes planes ($e^{i\vec{k}.\vec{r}}$) de vecteur d'onde $\vec{k}$, modulées par la fonction $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ ayant la même périodicité que le réseau; dans ces fonctions, n représente l'indice de la bande considérée. La détermination de la relation entre l'énergie $\mathcal{E}$ et le vecteur d'onde $\vec{k}$ constitue le problème fondamental du calcul des états électroniques d'un solide. L'ensemble des courbes d'énergie $\mathcal{E}(\vec{k})$ dans la première zone de Brillouin constitue la structure de bandes. A 0°K, la dernière bande occupée est la bande de valence, séparée par une bande d'énergie interdite $\mathcal{E}_g$ de la première bande vide, la bande de conduction. Un photon d'énergie suffisante ($h\nu \geq \mathcal{E}_g$) peut exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction à travers la bande interdite, créant ainsi une paire électron-trou libre (transition interbande) ou liée (transition excitonique).

Les propriétés optiques d'un cristal sont décrites par les constantes optiques que nous définirons d'abord, en relation avec les quantités mesurées, avant d'aborder l'étude théorique des transitions interbandes et excitoniques.

1.2 Constantes optiques

L'interaction d'une radiation électromagnétique avec un milieu absorbant est complètement décrite par le tenseur diélectrique complexe $\{\varepsilon\}$ qui dépend de la fréquence de la radiation. Pour des cristaux isotropes et cubiques, le tenseur $\{\varepsilon\}$ se réduit à un scalaire. La propagation d'une onde électromagnétique plane dans un tel cristal est alors décrite par l'indice de réfraction complexe $n^* = n + ik = \varepsilon^{1/2}$, où n est l'indice de réfraction réel et k l'indice d'absorption. Les parties réelle et imaginaire de n^* sont reliées aux quantités correspondantes de la constante diélectrique complexe ($\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$) par les relations :

$$\begin{aligned} n^2 - k^2 &= \varepsilon_1 \\ 2nk &= \varepsilon_2 \end{aligned} \qquad \text{(I.2)}$$

D'autre part, il existe des relations de dispersion entre ε_1 et ε_2 qui sont les relations de Kramers-Kronig :

$$\varepsilon_1(\omega_0) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \varepsilon_2(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} \, d\omega$$

$$\varepsilon_2(\omega_0) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} \, d\omega \qquad \text{(I.3)}$$

Le coefficient d'absorption K d'un milieu pour une radiation monochromatique est défini par l'affaiblissement du flux lumineux transmis à travers une épaisseur d du matériau :

$$Kd = \text{Log} \frac{I(0)}{I(d)} \qquad \text{(I.4)}$$

$$\text{et} \qquad K = \frac{2\omega k}{c} = \frac{\omega}{nc} \varepsilon_2 \qquad \text{(I.5)}$$

Le coefficient de réflexion R dépend à la fois de ε_1 et ε_2, il est donné par :

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} = \frac{(\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2)^{1/2} - \{2\varepsilon_1 + 2(\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2)^{1/2}\}^{1/2} + 1}{(\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2)^{1/2} + \{2\varepsilon_1 + 2(\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2)^{1/2}\}^{1/2} + 1} \qquad \text{(I.6)}$$

Les mesures d'absorption sont par conséquent le moyen le plus direct d'évaluer ε_2, mais ces mesures sont limitées aux domaines où le matériau n'est pas trop absorbant.

1.3 Transitions interbandes

Les principaux résultats de la théorie des transitions interbandes que nous développerons ci-dessous sont issus d'exposés plus complets publiés par Bassani[1] et Harbeke[2]. Il faut remarquer que cette théorie des transitions interbandes, basée sur l'approximation à un électron, représente le modèle théorique le plus simple pour interpréter les mesures optiques, mais ce modèle néglige de nombreux phénomènes et, en particulier, l'interaction entre l'électron et le trou (c'est-à-dire l'exciton). Pourtant, cette théorie simple a pu être appliquée avec succès pour interpréter les spectres optiques de certains semiconducteurs, du type diamant ou zinc-blende. Ceci provient du fait que la constante diélectrique statique de ces cristaux étant assez grande (comprise entre 10 et 15), l'interaction entre l'électron et le trou est fortement diminuée (effet d'écran). Nous étudierons ci-dessous les principaux aspects de cette théorie simple avant d'envisager les importantes modifications à y apporter pour des semiconducteurs ayant une constante diélectrique plus faible ($\varepsilon < 10$), c'est-à-dire pour les cristaux où les effets excitoniques ne peuvent pas être négligés.

1.3.1 Transitions directes

Le champ électromagnétique de la lumière incidente peut exciter un électron d'un état occupé de la bande de valence $\mathcal{E}_V(\vec{k}_V)$ vers un état vide de la bande de conduction $\mathcal{E}_C(\vec{k}_C)$. L'Hamiltonien du système s'écrit :

$$H = \frac{1}{2m}\left[\vec{p} + \frac{e\vec{A}}{c}\right]^2 + V(\vec{r}) \qquad (I.7)$$

où $\vec{p}$ est le moment de l'électron, $\vec{A}$ le potentiel vecteur du champ électromagnétique, c la vitesse de la lumière et $V(\vec{r})$ le potentiel périodique du cristal.

Au premier ordre, l'opérateur de perturbation dépendant du temps, qui décrit l'interaction entre les électrons du cristal et la lumière est linéaire :

$$H_{rad}(\vec{r},t) = \frac{e}{mc} \vec{A}.\vec{p} \qquad (I.8)$$

Le potentiel vecteur $\vec{A}$ d'une onde électromagnétique plane est donné par :

$$\vec{A} = A_0 \vec{\varepsilon} \, e^{i(\vec{q}.\vec{r} - \omega t)} + C.C. \qquad (I.9)$$

où $\vec{\varepsilon}$ est le vecteur polarisation de l'onde lumineuse, $\vec{q}$ le vecteur d'onde de la lumière et C.C. désigne la quantité complexe conjuguée, que nous négligerons, car elle intervient uniquement en émission.

La probabilité de transition pour un électron de passer de l'état d'énergie $\mathcal{E}_v(\vec{k}_v)$ à l'état d'énergie $\mathcal{E}_c(\vec{k}_c)$ est définie par[3] :

$$w(\omega,t,\vec{k}_v,\vec{k}_c) = \frac{e^2}{\hbar^2 m^2 c^2} \left| \int_0^t dt' \int_V d\vec{r} \; \psi_c^*(\vec{k}_c,\vec{r},t) \, \vec{A}.\vec{p} \, \psi_v(\vec{k}_v,\vec{r},t) \right|^2 \qquad (I.10)$$

où ψ_v et ψ_c sont des fonctions de Bloch relatives aux bandes de valence et de conduction respectivement, et où la limite inférieure d'intégration sur t' est choisie de façon que, au temps t' = 0, l'état $\mathcal{E}_c(\vec{k}_c)$ soit vide et l'état $\mathcal{E}_v(\vec{k}_v)$ soit occupé.

Les fonctions ψ_v et ψ_c sont de la forme :

$$\psi_\alpha(\vec{k}_\alpha,\vec{r},t) = \exp\left(-i \frac{\mathcal{E}_\alpha(\vec{k}_\alpha)}{\hbar} t\right) e^{i\vec{k}_\alpha.\vec{r}} \, u_\alpha(\vec{k}_\alpha,\vec{r}) \qquad (I.11)$$

En introduisant les expressions (I.9) et (I.11) dans l'équation (I.10), la probabilité de transition devient :

$$w(\omega,t,\vec{k}_v,\vec{k}_c) = \frac{e^2 A_0^2}{m^2 c^2} \left| \int_0^t dt' \exp\left(i \frac{\mathcal{E}_c(\vec{k}_c) - \mathcal{E}_v(\vec{k}_v) - \hbar\omega}{\hbar} t'\right) \vec{\varepsilon}.\vec{M}_{VC} \right|^2 \qquad (I.12)$$

où l'élément de matrice $\vec{\varepsilon}.\vec{M}_{VC}$ s'écrit :

$$\vec{M}_{VC} = \int_V d\vec{r}\, e^{-i(\vec{k}_c - \vec{q}).\vec{r}}\, u_c^*\, \vec{\varepsilon}.\vec{\nabla}\, e^{i\vec{k}_v.\vec{r}}\, u_v \qquad (I.13)$$

Le nombre de transitions par unité de temps et de volume est obtenu en intégrant l'expression (I.12) et en sommant sur tous les vecteurs $\vec{k}$ de la zone de Brillouin :

$$W_{VC}(\omega) = \frac{\hbar e^2}{2\pi^2 m^2 c^2} A_0^2 \int d\vec{k}\, \left|\vec{\varepsilon}.\vec{M}_{VC}\right|^2 \delta(\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v - \hbar\omega) \qquad (I.14)$$

L'élément de matrice (I.13) est nul sauf si $\vec{k}_c - \vec{q} = \vec{k}_v$. Le vecteur d'onde $\vec{q}$ de la radiation lumineuse étant négligeable par rapport aux vecteurs d'onde $\vec{k}$, nous obtenons la première règle de sélection qui traduit la conservation des impulsions : seules les transitions verticales, sans changement de vecteur d'onde ($\vec{k}_c = \vec{k}_v$) sont permises, on les appelle transitions directes. En fait, le vecteur d'onde $\vec{q}$ de la lumière étant toujours très petit, on peut développer $\exp(i\vec{q}.\vec{r})$ en série :

$$e^{i\vec{q}.\vec{r}} = 1 + i\vec{q}.\vec{r} + \ldots.$$

l'approximation dipolaire électrique consiste à négliger le terme $i\vec{q}.\vec{r}$ et les termes d'ordre supérieur en ne gardant que le terme 1; par contre, on doit tenir compte de ce terme $i\vec{q}.\vec{r}$ dans l'approximation quadrupolaire. La seconde règle de sélection est donnée par la fonction δ de l'expression (I.14), elle traduit la conservation de l'énergie : la probabilité de transition est différente de zéro si la différence d'énergie entre les états initial et final est égale à l'énergie du photon.

Les constantes optiques peuvent être déduites de l'expression (I.14) en considérant que l'énergie dissipée par l'onde plane incidente est donnée par :

$$W_{VC}(\omega).\hbar\omega = \frac{1}{2}\sigma E_0^2 \qquad (I.15)$$

où σ est la conductivité du milieu et E_0, le champ électrique de l'onde plane, est déterminé par la relation :

$$\vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$$

Sachant que la partie imaginaire ε_2 de la constante diélectrique est égale à $\frac{4\pi\sigma}{\omega}$, on en déduit :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\hbar^2 e^2}{\pi m^2 \omega^2} \int d\vec{k} \; |\vec{\varepsilon}.\vec{M}_{VC}|^2 \; \delta(\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v - \hbar\omega) \qquad (I.16)$$

d'où d'après (I.5), le coefficient d'absorption K :

$$K(\omega) = \frac{4\hbar^2 e^2}{nc\pi\omega m^2} \int d\vec{k} \; |\vec{\varepsilon}.\vec{M}_{VC}|^2 \; \delta(\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v - \hbar\omega) \qquad (I.17)$$

qui peut être défini maintenant comme la somme de toutes les transitions entre états de même vecteur d'onde k, séparés de la quantité $\Delta\mathcal{E} = \hbar\omega$.

I.3.2 Densité d'états composée et points critiques

En utilisant les propriétés analytiques de la fonction δ, on peut transformer l'intégrale de volume (I.14) en intégrale de surface et l'expression (I.16) devient :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\hbar^2 e^2}{\pi m^2 \omega^2} \int_S dS \; \frac{|\vec{\varepsilon}.\vec{M}_{VC}|^2}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}}(\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v)|_{\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v = \hbar\omega}} \qquad (I.18)$$

où l'intégration est effectuée sur la surface d'énergie constante définie par $\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v = \hbar\omega$.

L'élément de matrice $\vec{\varepsilon}.\vec{M}_{VC}$ étant en général une quantité qui varie peu avec ω, on définit la densité d'états composée :

$$\rho_{VC}(\omega) = \int_S \frac{dS}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}}(\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v)|_{\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v = \hbar\omega}} \qquad (I.19)$$

qui donne la densité des états vides et occupés ayant la même différence d'énergie. Au voisinage des transitions interbandes où l'on a $\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v = \hbar\omega$, cette densité d'états va contribuer de façon prédominante à l'amplitude de ε_2, donnée par la relation (I.18). De plus, cette fonction densité d'états composée présente de fortes discontinuités en fonction de ω en certains points de la zone de

Brillouin, où :

$$\vec{\nabla}_{\vec{k}}(\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v) = \vec{\nabla}_{\vec{k}}\mathcal{E}_c - \vec{\nabla}_{\vec{k}}\mathcal{E}_v = 0 \qquad \text{(I.20)}$$

Ces points particuliers de la zone de Brillouin sont appelés points critiques ou singularités de Van Hove[4]. On peut distinguer deux sortes de points critiques[5] : des points critiques "symétriques" situés en des points de haute symétrie de la zone de Brillouin et tels que $\vec{\nabla}_{\vec{k}}\mathcal{E}_c = \vec{\nabla}_{\vec{k}}\mathcal{E}_v = 0$, et des points critiques "généraux" pouvant être situés en des points quelconques de la zone de Brillouin et tels que $\vec{\nabla}_{\vec{k}}\mathcal{E}_c = \vec{\nabla}_{\vec{k}}\mathcal{E}_v \neq 0$. On obtient une classification des quatre types de points critiques en développant la différence d'énergie $\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v$ en série de Taylor au voisinage d'un point critique, où la différence d'énergie est $\mathcal{E}_0(\vec{k}_0)$:

$$\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v = \mathcal{E}_0 + \sum_{i=1}^{3} a_i(\vec{k}_i - \vec{k}_{0i})^2 \qquad \text{(I.21)}$$

avec $$a_i = \left[\frac{d^2(\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v)}{d\vec{k}_i^2}\right]_{\vec{k} = \vec{k}_0} \qquad \text{(I.22)}$$

Le terme linéaire dans ce développement est nul à cause de la relation (I.20). Selon le signe des coefficients a_i, on distingue les points critiques M_0, M_1, M_2 et M_3. Les points M_0 et M_3, où les coefficients a_i sont tous respectivement positifs et négatifs, sont appelés points critiques "paraboliques"; par contre, les points critiques M_1 et M_2, où respectivement un et deux coefficients a_i sont négatifs, sont appelés points critiques "hyperboliques".

Dans le cas d'un point critique M_0, si on suppose que les masses effectives m_v et m_c des bandes de valence et de conduction sont isotropes, la relation (I.21) se simplifie :

$$\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v = \mathcal{E}_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*}(\vec{k} - \vec{k}_0)^2 \qquad \text{(I.23)}$$

où la masse réduite m^* est donnée par :

$$m^* = \frac{m_v \cdot m_c}{m_c + m_v}$$

En introduisant cette expression (I.23) dans la relation (I.18) et en intégrant celle-ci, on obtient pour $\hbar\omega > \mathcal{E}_0$:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8\hbar^2 e^2}{m^2 \omega^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} |\vec{\varepsilon}.\vec{M}_{VC}|^2 (\hbar\omega - \xi_0)^{1/2} \qquad (I.24)$$

Le coefficient d'absorption K dans l'approximation dipolaire électrique varie donc en fonction de ω suivant une loi :

$$K \propto (\hbar\omega - \xi_0)^{1/2} \qquad (I.25)$$

Le comportement analytique de la densité d'états composée ρ_{VC} pour tous les points critiques est obtenu en introduisant l'expression (I.21) dans la relation (I.19). Ce comportement est résumé dans le tableau I-1 et est représenté sur la figure I.1 .

Le comportement de la densité d'états composée dans l'espace des $\vec{k}$ à deux dimensions (modèle approprié pour des matériaux anisotropes ou en couches) est également représenté sur cette figure I.1 . On obtient une fonction marche pour les points critiques M_0 ($a_i > 0$) et M_2 ($a_i < 0$) et une singularité logarithmique pour les points critiques M_1 ($a_1 > 0$ et $a_2 < 0$) :

$$\rho_{VC} = C\left\{\log\{C' + (|\hbar\omega - \xi_0| + C'^2)^{1/2}\} - \frac{1}{2}\log|\hbar\omega - \xi_0|\right\} \qquad (I.26)$$

Nous avons supposé jusqu'à présent que l'élément de matrice $\vec{\varepsilon}.\vec{M}_{VC}$ est à peu près constant, ce qui permet d'écrire :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\hbar^2 e^2}{\pi m^2 \omega^2} |\vec{\varepsilon}.\vec{M}_{VC}|^2 \rho_{VC}(\omega)$$

En réalité, dans certains cas et pour certains points de la zone de Brillouin, la transition peut être défendue dans l'approximation dipolaire électrique, l'élément de matrice $\vec{\varepsilon}.\vec{M}_{VC}$ étant nul. Dans ces conditions, on peut encore observer une absorption due à des transitions en des points voisins de la zone de Brillouin. En développant l'élément de matrice $\vec{\varepsilon}.\vec{M}_{VC}$ en fonction de $\vec{k}$, au voisinage du point critique $\vec{k}_0$, on obtient :

$$\vec{\varepsilon}.\vec{M}_{VC}(\vec{k}) = \vec{\varepsilon}.\vec{M}_{VC}(\vec{k}_0) + \sum_{i=1}^{3} \left|\frac{\partial\{\vec{\varepsilon}.\vec{M}_{VC}(\vec{k})\}}{\partial \vec{k}_i}\right|_{\vec{k}=\vec{k}_0} (\vec{k}_i - \vec{k}_{0i}) + \ldots \qquad (I.27)$$

En supposant que la dérivée de l'élément de matrice $\vec{\varepsilon}.\vec{M}_{VC}$ est isotrope et que les masses effectives sont également isotropes, l'expression (I.24) devient, dans le cas d'un point critique M_0 :

Type de point critique	a_1	a_2	a_3	ρ_{VC}	
				$\mathcal{E} < \mathcal{E}_0$	$\mathcal{E} > \mathcal{E}_0$
Minimum M_0	+	+	+	0	$C_0(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0)^{1/2}$
Col de première espèce M_1	+	+	-	$C_1 - C_1'(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E})^{1/2}$	C_1
Col de deuxième espèce M_2	+	-	-	C_2	$C_2 - C_2'(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0)^{1/2}$
Maximum M_3	-	-	-	$C_3(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E})^{1/2}$	0

Tableau I-1.

Densité d'états combinée pour les différents types de points critiques.

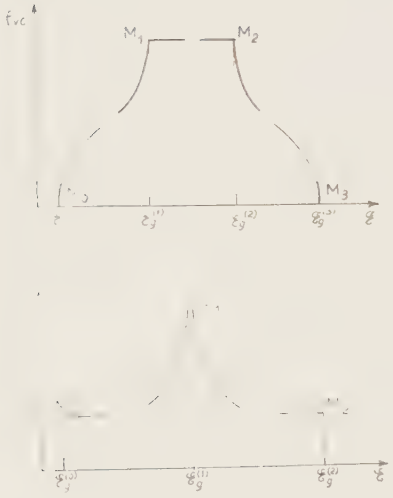


Figure I.1 - Fonction densité d'états composée dans l'espace des $\vec{k}$ à trois dimensions et à deux dimensions.

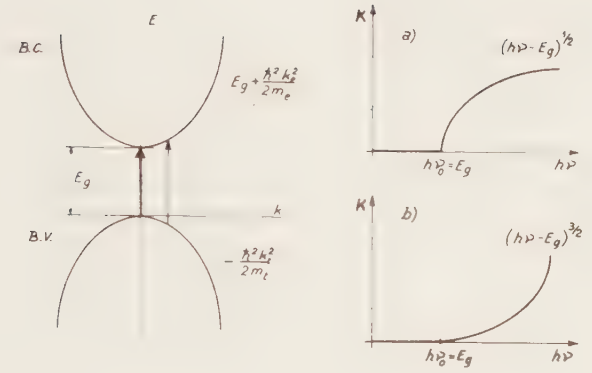


Figure I.2 - Transitions interbandes directes et variations correspondantes du coefficient d'absorption K

a) transition permise

b) transition défendue .

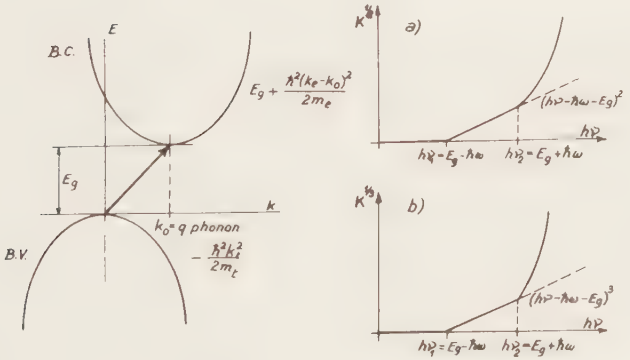


Figure I.3 - Transitions interbandes indirectes et variations correspondantes du coefficient d'absorption K

a) transition permise

b) transition défendue .

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8\hbar^2 e^2}{m^2\omega^2}\left[\frac{2m^*}{\hbar^2}\right]^{5/2}\left[\frac{\partial(\vec{\varepsilon}.\vec{M}_{VC})}{\partial|\vec{k}|}\right]^2(\hbar\omega - \mathcal{E}_0)^{3/2} \qquad (I.28)$$

Ces transitions directes faiblement permises ont donc une dépendance en énergie différente de celle des transitions permises et l'absorption est beaucoup plus faible, ce qui permettra de les différencier. Pour les autres types de points critiques, les résultats du tableau I-1 sont modifiés de façon analogue.

1.3.3 Transitions indirectes

La règle de sélection concernant la conservation de l'impulsion n'est plus valable quand on doit tenir compte d'autres perturbations que le champ électromagnétique, et en particulier, l'interaction électron-phonon. Des transitions entre un état $\mathcal{E}_v(\vec{k}_v)$ de la bande de valence et un état $\mathcal{E}_c(\vec{k}_c)$ de la bande de conduction, avec $\vec{k}_v \neq \vec{k}_c$, sont possibles à condition qu'un phonon de vecteur d'onde $\vec{k}_{ph} = \pm(\vec{k}_c - \vec{k}_v)$ soit absorbé (signe +) ou émis (signe -). En appliquant la théorie des perturbations au second ordre, on obtient une expression approchée pour ε_2, dans le cas de bandes paraboliques :

$$\varepsilon_2 \propto A\left[\hbar\omega - \mathcal{E}_g - \hbar\omega_{ph}\right]^2 + B\left[\hbar\omega - \mathcal{E}_g + \hbar\omega_{ph}\right]^2 \qquad (I.29)$$

où $\mathcal{E}_g$ est l'énergie minimum entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. La courbe d'absorption est la somme de deux contributions qui débutent, la première à $\mathcal{E}_g - \hbar\omega_{ph}$, la seconde à $\mathcal{E}_g + \hbar\omega_{ph}$. D'autre part, le coefficient d'absorption varie suivant une loi en ω^2 pour les transitions indirectes permises, et suivant une loi en ω^3 pour les transitions indirectes défendues. Les figures I.2 et I.3 représentent les différentes transitions interbandes possibles pour un semiconducteur à bandes paraboliques.

En résumé, les transitions possibles au voisinage d'un point critique M_0 ont un coefficient d'absorption K qui varie suivant une loi en :

- $\omega^{1/2}$ pour des transitions directes permises
- $\omega^{3/2}$ pour des transitions directes faiblement permises
- ω^2 pour des transitions indirectes permises
- ω^3 pour des transitions indirectes faiblement permises.

Ce comportement différent devrait permettre de distinguer la nature des transitions observées expérimentalement, au moins dans les cas où l'interaction électron-trou ne modifie pas considérablement ces prévisions.

1.3.4 Symétrie et règles de sélection

L'expression (I.13) de l'élément de matrice $\vec{\varepsilon}.\vec{M}_{VC}$ peut être calculée si l'on connaît explicitement les fonctions d'onde des états initial et final. Ceci est rarement le cas, mais la symétrie des fonctions d'onde permet de déterminer aisément si cet élément de matrice est nul ou non, c'est-à-dire si la transition est défendue ou permise dans l'approximation dipolaire électrique. En effet, l'opérateur gradient dans l'expression (I.13) est relié aux vecteurs moment $\vec{p}$ et position $\vec{r}$ par la relation :

$$\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla} = im\omega\vec{r} \qquad \text{(I.30)}$$

d'où, puisque dans l'approximation dipolaire électrique, on néglige le vecteur d'onde de la lumière $\vec{q}$ devant les vecteurs d'ondes $\vec{k}$, on doit avoir $\vec{k}_v = \vec{k}_c$ et :

$$\vec{\varepsilon}.\vec{M}_{VC} = -\frac{m\omega}{\hbar} \int \Psi_c^* \, \vec{\varepsilon}.\vec{r} \; \Psi_v \, d\vec{r} \qquad \text{(I.31)}$$

Cette relation est précisément l'élément de matrice de la transition dipolaire et il est possible de déterminer si cet élément de matrice est nul ou non, uniquement grâce aux propriétés de symétrie des fonctions d'onde Ψ_c et Ψ_v par rapport au vecteur $\vec{r}$. En effet, on sait par la théorie des groupes que l'élément de matrice $M = \langle f|H|i\rangle$ n'est pas nul si la représentation produit $\Gamma_f^*.\Gamma_H.\Gamma_i$ contient la représentation identique Γ_1, les notations Γ_f, Γ_H et Γ_i sont les représentations irréductibles associées respectivement à la fonction d'onde Ψ_f, à l'opérateur H et à la fonction d'onde Ψ_i.

1.4 Transitions excitoniques

Dans la théorie des transitions interbandes, étudiée jusqu'à présent, on a négligé l'interaction coulombienne entre le trou et l'électron. Cette interaction peut entraîner la formation

d'états liés ou excitons. Nous rappellerons brièvement la théorie bien connue de l'exciton délocalisé, formé au voisinage du bord fondamental (point critique M_0). Cette théorie a permis d'interpréter la plupart des résultats expérimentaux obtenus dans des semiconducteurs tels que Cu_2O, CuCl, CdS, dont le spectre optique fondamental est caractérisé par l'importance des effets d'excitons. Or, des excitons peuvent être formés également au voisinage de points critiques M_0 de plus grande énergie que le seuil, ou au voisinage d'autres points critiques et en d'autres points de symétrie que le centre Γ de la zone de Brillouin. La théorie de ces excitons, dits métastables, est encore incomplète, mais nous présenterons certains des plus importants résultats obtenus.

1.4.1 Théorie de l'exciton délocalisé

Cette théorie développée par Elliott[6], Haken[7] et Nikitine[8] s'applique au cas de cristaux covalents où l'on suppose que l'attraction entre le trou et l'électron est relativement faible (alors, le rayon de l'exciton est grand par rapport aux dimensions du réseau). Ces excitons délocalisés sont aussi appelés excitons de Mott-Wannier[9].

Les propriétés de l'exciton sont décrites dans l'approximation de la masse effective par la fonction d'onde excitonique à deux particules $\Psi_{exc}(\vec{r}_e,\vec{r}_t)$ qui vérifie l'équation de Schrödinger suivante :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_t}\nabla_t^2 - \frac{e^2}{\varepsilon|\vec{r}_e-\vec{r}_t|} \right\} \Psi_{exc}(\vec{r}_e,\vec{r}_t) = \mathcal{E}\,\Psi_{exc}(\vec{r}_e,\vec{r}_t) \qquad \text{(I.32)}$$

L'équation (I.32) a pour solution :

$$\Psi_{exc}(\vec{r}_e,\vec{r}_t) = \frac{1}{\sqrt{V_0}}\, e^{i\vec{K}.\vec{R}}\, \Phi_{nlm}(\vec{r}) \qquad \text{(I.33)}$$

quand on utilise un système de coordonnées relatives au centre de gravité du système électron-trou :

$$\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_t$$
$$\vec{K} = \vec{k}_e - \vec{k}_t \qquad \text{(I.34)}$$
$$\vec{R} = \frac{m_e \vec{r}_e + m_t \vec{r}_t}{m_e + m_t}$$

La fonction d'onde hydrogénoïde $\psi_{nlm}(\vec{r})$, ou fonction enveloppe de l'exciton, est solution de l'équation de Schrödinger réduite :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2_{\vec{r}} - \frac{e^2}{\varepsilon |\vec{r}|} \right) \Phi_{nlm}(\vec{r}) = \mathcal{E}_n \Phi_{nlm}(\vec{r}) \qquad \text{(I.35)}$$

où la masse réduite de l'exciton μ est définie par

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_t} \qquad \text{(I.36)}$$

L'énergie de liaison des excitons est donnée par :

$$\mathcal{E}_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2} \frac{1}{n^2} = -ch \frac{R_{exc}}{n^2} \qquad \text{(I.37)}$$

où R_{exc} est la constante de Rydberg de l'exciton qui s'exprime en fonction de la constante de Rydberg de l'hydrogène R_H par :

$$R_{exc} = R_H \frac{\mu}{m_0 \varepsilon^2} \qquad \text{(I.38)}$$

On en déduit le rayon excitonique r_{exc} en fonction du rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène a_0 :

$$r_{exc} = \frac{e^2}{2\varepsilon chR_{exc}} n^2 = a_0 \frac{\varepsilon m_0}{\mu} n^2 \qquad \text{(I.39)}$$

1.4.2 Classification des spectres excitoniques

En développant en série au voisinage de $\vec{K} = \vec{k}_e - \vec{k}_t = 0$, l'élément de matrice de probabilité de création d'un exciton :

$$M = \langle \psi_{exc} | e^{i\vec{q}.\vec{r}} \vec{\varepsilon}.\vec{\nabla} | \psi_0 \rangle$$

on définit plusieurs classes de transitions excitoniques dans

l'approximation dipolaire électrique, ce qui permet d'interpréter et de classifier les raies excitoniques observées expérimentalement.

1.4.2.1 Spectres de première classe

Le premier terme du développement de M est différent de zéro et s'écrit :

$$M = \sqrt{V_0}\ \Phi_{n1m}(0)\ \langle u_{v,0} | \vec{\varepsilon}.\vec{\nabla}_{\vec{r}} | u_{c,0} \rangle \qquad (I.40)$$

où $u_{v,\vec{k}}$ et $u_{c,\vec{k}}$ sont les fonctions de Bloch des bandes de valence et de conduction. Cet élément de matrice est différent de zéro si $\Phi_{n1m}(0)$ est une fonction d'onde S ($\ell = 0$). Seuls des excitons S sont créés à $\vec{K} = 0$.

L'intensité d'oscillateur par cellule élémentaire est proportionnelle au carré de l'élément de matrice M, et l'on obtient :

$$f = \frac{\hbar}{\pi m_0 \nu c} M^2 = C_1 \left[\frac{\mu}{m_0 \varepsilon}\right]^3 \frac{1}{n^3} \quad \text{avec } n \geq 1 \qquad (I.41)$$

Les raies excitoniques, dont l'intensité varie en $\frac{1}{n^3}$, ont pour énergie :

$$\hbar\omega = \mathcal{E}_g - ch\,\frac{R_{exc}}{n^2} \quad \text{avec } n \geq 1 \qquad (I.42)$$

Au voisinage du bord d'absorption, Elliott[6] a montré que l'absorption est due à un pseudo-continuum formé par la superposition des raies de nombres quantiques élevés, auquel se raccorde le fond continu vrai dû aux transitions interbandes associées. Dans ce fond continu vrai, le coefficient d'absorption K s'exprime par :

$$K \propto \frac{\beta e^{\pi\beta}}{sh\pi\beta}\ (\hbar\omega - \mathcal{E}_g)^{1/2} \qquad (I.43)$$

où $$\beta = \left(\frac{chR_{exc}}{\hbar\omega - \mathcal{E}_g}\right)^{1/2}$$

Pour des énergies très grandes, $\hbar\omega - \mathcal{E}_g \gg chR_{exc}$, le coefficient β tend vers zéro et le coefficient K est alors proportionnel à $(\hbar\omega - \mathcal{E}_g)^{1/2}$, ce qui rejoint le résultat de l'expression (I.25).

1.4.2.2 Spectres de deuxième classe

Des transitions dipolaires électriques de deuxième classe sont obtenues lorsque le premier terme du développement de l'élément de matrice M étant nul, le second terme de ce développement ne l'est pas. Dans ce cas, le vecteur d'onde de l'exciton $\vec{K}$ n'est plus nul, mais reste petit, et l'élément de matrice M s'écrit :

$$M = \sqrt{V_0} \left| \frac{\partial \Phi_{nlm}(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \right|_{\vec{r}=0} \langle \vec{v}_{\vec{k}} u_{v,\vec{k}} | \vec{e}.\vec{V}_{\vec{r}} | u_{c,\vec{k}} \rangle \qquad (I.44)$$

Cet élément de matrice M est différent de zéro si $\Phi_{nlm}(\vec{r})$ est une fonction d'onde P ($\ell = 1$), et seuls des excitons P sont créés. L'intensité d'oscillateur est alors :

$$f = \frac{\hbar}{\pi m_0 v c} M^2 = C_2 \left(\frac{\mu}{m_0 c} \right)^5 \frac{n^2 - 1}{n^5} \quad \text{avec } n \neq 2 \qquad (I.45)$$

et les raies se classent dans une série donnée par :

$$\hbar\omega = \mathcal{E}_g - ch \frac{R_{exc}}{n^2} \quad \text{avec } n \geq 2 \qquad (I.46)$$

Les intensités d'oscillateur des raies excitoniques de deuxième classe sont environ mille fois plus faibles que celles des raies de première classe, et leur intensité décroît moins vite avec le nombre quantique n.

Comme dans le cas des spectres de première classe, le fond continu d'absorption se compose du pseudo-continuum de recouvrement des raies de nombres quantiques élevés et du fond continu vrai, dont le coefficient d'absorption prend la forme :

$$K \propto \frac{\rho(1+\rho^2)e^{\pi\beta}}{sh\pi\beta} (\hbar\omega - \mathcal{E}_g)^{3/2} \qquad (I.47)$$

Pour des énergies très grandes, $\hbar\omega - \mathcal{E}_g \gg chR_{exc}$, on retrouve la loi de variation en $(\hbar\omega - \mathcal{E}_g)^{3/2}$ de la relation (I.28).

Le comportement du coefficient d'absorption K, au voisinage du bord fondamental, pour les spectres de première et de deuxième classe, avec ou sans l'interaction coulombienne, est représenté sur la figure I.4 . On remarque, sur cette figure, que l'interaction coulombienne renforce considérablement le coefficient

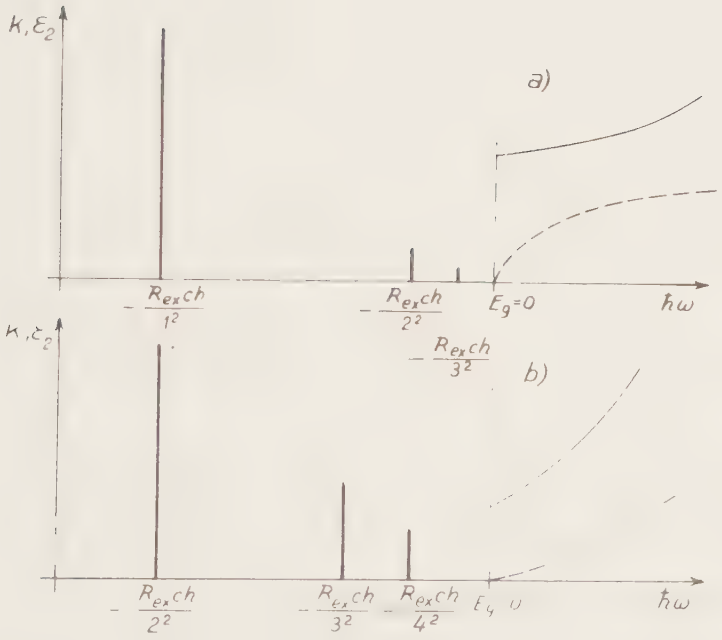


Figure I.4 - Transitions directes, bande à bande (----) ou avec interaction coulombienne (———):

a) transitions permises (spectre de première classe)

b) transitions défendues (spectre de deuxième classe).

d'absorption de la transition bande à bande associée et modifie fortement le profil de cette absorption, à la fois pour les spectres de première et de deuxième classe.

1.4.2.3 Transitions indirectes

Des transitions indirectes à $\hbar K \neq 0$ sont aussi possibles, comme pour les transitions interbandes, vers un niveau excitonique avec absorption ou émission de phonons. On observe alors deux bords d'absorption indirecte dont les énergies sont données par :

$$\hbar\omega = \mathcal{E}_g - ch\,\frac{R_{exc}}{n^2} \pm \hbar\omega_{ph} \qquad (I.48)$$

où ω_{ph} est la fréquence des phonons absorbés ou émis. Elliott[6] a montré que le coefficient d'absorption K est de la forme :

$$K \propto (\hbar\omega - \mathcal{E}_g - ch\,\frac{R_{exc}}{n^2} \pm \hbar\omega_{ph})^{1/2} \qquad (I.49)$$

Il a également montré que, aux très grandes énergies, on trouve :

$$K \propto (\hbar\omega - \mathcal{E}_g \pm \hbar\omega_{ph})^2$$

qui est de la même forme que l'expression (I.29) pour des transitions interbandes indirectes.

1.4.3 Propriétés de symétrie des excitons

Nous avons vu que la symétrie des fonctions d'onde intervenant dans l'élément de matrice de probabilité de transition permet de déterminer facilement si une transition interbande est permise ou défendue dans l'approximation dipolaire électrique. Le même raisonnement s'applique à l'élément de matrice de probabilité de création d'un exciton, ce qui permet de retrouver la classification précédente des transitions excitoniques (première et deuxième classe) et de plus, de déterminer la symétrie globale d'un état excitonique[10].

L'élément de matrice de probabilité de création d'un exciton s'écrit :

$$M = \int \psi^*_{exc} \, e^{i\vec{q}.\vec{r}} \, \vec{\epsilon}.\vec{V} \, \psi_0 \, d\tau \qquad (I.50)$$

où ψ_0 est la fonction d'onde de l'état fondamental du cristal et ψ_{exc} est la fonction d'onde excitonique. Dans l'approximation dipolaire électrique, et en utilisant la relation (I.30), cet élément de matrice devient :

$$M = \int \psi^*_{exc} \, \vec{\epsilon}.\vec{r} \, \psi_0 \, d\tau \qquad (I.51)$$

Or, la fonction d'onde ψ_0 étant invariante pour toutes les opérations de symétrie du groupe ponctuel du cristal, se transforme suivant la représentation identique Γ_1. Hopfield[11] ainsi que Balkanski et Des Cloizeaux[12] ont montré que la fonction d'onde excitonique ψ_{exc} se transforme suivant des représentations Γ_{exc} données par :

$$\Gamma_{exc} = \Gamma_v \cdot \Gamma^*_c \cdot \Gamma_{env}$$

où Γ_v et Γ_c sont des représentations des fonctions d'onde des bandes de valence et de conduction, Γ_{env} est une représentation associée à la fonction enveloppe de l'exciton, c'est-à-dire aux fonctions hydrogénoïdes $\Phi_{nlm}(\vec{r})$. Cette représentation Γ_{exc} détermine la symétrie globale du niveau excitonique et, par conséquent, son ordre de dégénérescence.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'élément de matrice M n'est pas nul si la représentation produit $\Gamma_v.\Gamma^*_c.\Gamma_{env}.\Gamma_{\vec{r}}.\Gamma_1$ contient la représentation identique Γ_1. Dans ce produit, $\Gamma_{\vec{r}}$ est la représentation associée au vecteur $\vec{r}$, opérateur de l'élément de matrice (I.51). Ces propriétés de symétrie seront utilisées au chapitre II pour étudier les règles de sélection des transitions excitoniques dans Cu_2O, CuCl et PbI_2, et pour déterminer leur symétrie et leur degré de dégénérescence.

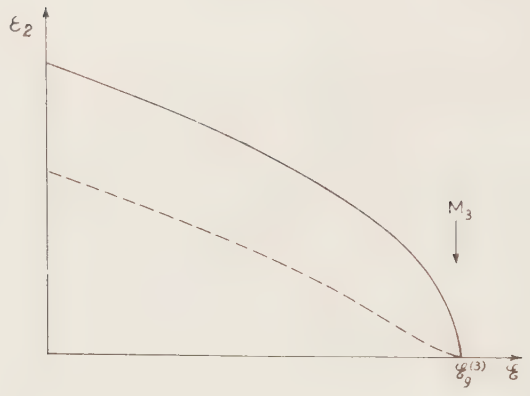


Figure I.5 - Transitions interbandes au voisinage d'un point critique M_3, d'après Velicky et Sak[13]

—— transition bande à bande

--- avec interaction coulombienne.

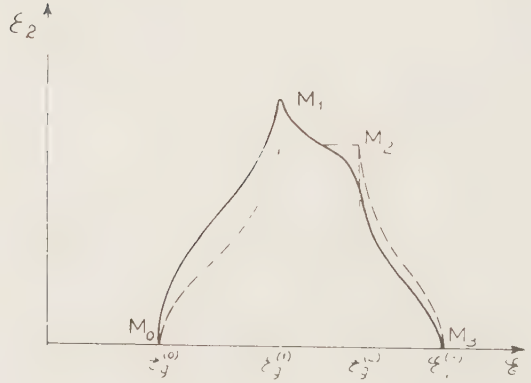


Figure I.6 - Partie imaginaire ε_2 de la constante diélectrique, au voisinage des singularités M_0, M_1, M_2 et M_3, d'après Velicky et Sak[13]

--- transitions bande à bande

—— avec interaction de type Koster-Slater.

1.4.4 Excitons métastables

Jusqu'à présent, nous avons considéré la formation d'excitons uniquement au voisinage du bord d'absorption fondamentale (point critique M_0), problème qui est actuellement bien résolu. Mais des excitons d'énergie supérieure peuvent également exister. Ces excitons sont appelés métastables, car ils se superposent alors à un fond continu de transitions interbandes. En particulier, des états excitoniques peuvent se former au voisinage de minimas de bandes de conduction plus élevées, ou à partir de maximas de bandes de valence plus profondes, ce sont alors des excitons "paraboliques" au voisinage d'un point critique M_0, comme les excitons au voisinage du bord fondamental. Enfin, l'existence d'excitons "hyperboliques" au voisinage de points critiques M_1 et M_2 est également possible[5].

L'existence d'excitons paraboliques de plus grande énergie est expliquée par la théorie d'Elliott[6]. Mais, la différence fondamentale entre les excitons paraboliques de grande énergie et les excitons au voisinage du bord fondamental, c'est la dégénérescence en énergie des niveaux excitoniques supérieurs, avec le continuum des transitions bande à bande. Il en résulte donc une durée de vie plus courte de ces excitons, du fait de l'interaction avec le fond continu. La possibilité de formation de ces excitons métastables dépendra fortement de l'importance de l'attraction coulombienne. Mais, dans tous les cas, cette interaction électron-trou modifiera quand même le profil de l'absorption au voisinage de tels points critiques.

Le problème de l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou au voisinage d'un point critique M_3 peut aussi être résolu dans le cadre de l'approximation de la masse effective. En effet, Velicky et Sak[13] ont montré que, dans ce cas, les masses effectives isotropes étant négatives, l'interaction coulombienne agit comme un potentiel répulsif avec des masses positives : il ne peut donc apparaître aucun état lié ou exciton. Mais ces auteurs ont aussi montré que l'interaction coulombienne modifie quand même le profil de l'absorption au voisinage d'un point critique M_3. Le résultat de leur calcul, représenté sur la figure I.5, démontre que l'absorption due aux transitions interbandes au voisinage d'un

point critique M_3 est fortement diminuée quand on tient compte de l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou, ce qui a pour conséquence de rendre un bord d'absorption M_3 à peu près inobservable.

Le problème de l'existence d'excitons hyperboliques est beaucoup plus complexe, diverses théories plus ou moins contradictoires ont été élaborées récemment mais le problème n'est pas encore totalement résolu. Phillips[5] a été le premier à suggérer qu'une structure de résonance pourrait résulter de l'interaction électron-trou au voisinage de points critiques M_1. Duke et Segall[14] ont nié l'existence de ces excitons hyperboliques, puisque dans l'approximation habituelle de la masse effective, l'interaction coulombienne à longue portée ne peut pas susciter l'apparition d'états liés. Hermanson[15] montre que l'approximation de la masse effective n'est pas valable au voisinage de ces points critiques et affirme que des excitons hyperboliques peuvent exister si l'on peut utiliser une interaction à plus courte portée que l'interaction coulombienne. Velicky et Sak[13] après avoir envisagé une interaction à très courte portée sont cependant revenus à l'interaction coulombienne dans l'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer), théorie que Kane[16] a, à son tour, développée. Nous donnerons un bref aperçu de l'essentiel de ces derniers résultats.

L'interaction à très courte portée, analogue au modèle de Koster-Slater[17] pour les centres d'impureté, modifierait fortement la forme de l'absorption au voisinage des points critiques M_1 et M_2 : les singularités M_1 seraient amplifiées et plus fines, alors que les singularités M_2 et M_3 seraient atténuées (figure I.6). Cependant, Velicky et Sak ont abandonné ce modèle qui est incapable de décrire correctement l'interaction électron-trou au voisinage du bord fondamental.

Velicky et Sak ont donc repris l'interaction coulombienne qui, dans le cas des points critiques M_1 et M_2 où les masses effectives n'ont pas toutes le même signe, ne permet pas de résoudre l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + \frac{p_3^2}{2m_3} - \frac{e^2}{\varepsilon r} \right\} \phi = \mathcal{E} \phi \qquad \text{(I.52)}$$

Dans le cas d'une singularité M_1 et en supposant $m_1 = m_2 > 0$ et

$m_3 \quad m_1$, on peut utiliser l'approximation adiabatique qui permet de résoudre l'équation (I.52) par une méthode variationnelle où la coordonnée z relative à la masse négative m_3 est considérée comme un paramètre. La solution est alors :

$$_{nm}(\ ,z) = \ _n(\ ,z) \quad _{nm}(z) \qquad \text{(I.53)}$$

où ϕ_n est solution de l'équation de Schrödinger réduite :

$$\left[\frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} - \frac{e^2}{\epsilon(\rho^2+z^2)^{1/2}}\right] \phi_n(\rho,z) = V_n(z)\phi_n(\rho,z) \qquad \text{(I.54)}$$

où ρ est relatif aux coordonnées x et y ($\rho^2 = x^2 + y^2$), associées aux masses positives $m_1 = m_2$, z est un paramètre dans l'équation (I.54) et la méthode variationnelle, appliquée à Ψ, montre que $\Psi_{nm}(z)$ est solution de :

$$\left[\frac{p_3^2}{2m_3} + V_n(z) + W_n(z)\right] \Psi_{nm}(z) = \epsilon_{nm}\Psi_{nm}(z) \qquad \text{(I.55)}$$

où $W_n(z) = \frac{1}{2m_3}\int \left|\frac{\partial\phi_n(\rho,z)}{\partial z}\right|^2 d.$

est l'énergie cinétique supplémentaire provenant de la dépendance de ϕ par rapport à z.

En unités atomiques où $m_1 = \hbar = 1$, l'unité de longueur est donnée par :

$$a_1 = \frac{\hbar^2}{m_1 e^2}$$

et l'unité d'énergie (double "Rydberg") par :

$$\epsilon_{B_1} = \frac{m_1 e^4}{\hbar^2}$$

les résultats de Kane[16] sont représentés sur la figure I.7 pour les trois rapports de masses : $m_3 = -5$, -40 et -320. Ces résultats permettent de préciser le profil de l'absorption au voisinage d'un point critique M_1. Ce profil, en présence de l'interaction coulombienne, est principalement caractérisé par la chute brutale de

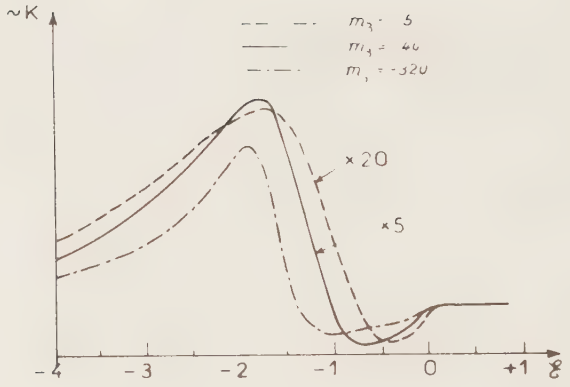


Figure I.7 - Contribution à l'absorption au voisinage d'une singularité M_1 d'après E.O. Kane[16]. Avec les unités atomiques, l'unité d'énergie dans cette figure représente la quantité :

$$\frac{m_1 e^4}{\hbar^2 \varepsilon^2} .$$

l'absorption du côté des grandes énergies; ce phénomène est dû à un effet tunnel. La courbe d'absorption s'élargit quand le rapport des masses diminue en valeur absolue, mais la chute d'absorption demeure brutale. Le continu se place au point critique, mais il est relativement faible par rapport à la structure associée à l'état lié à deux dimensions.

En résumé, cette théorie des excitons métastables, encore incomplète, ne peut pas résoudre entièrement le problème de l'identification des singularités optiques au-delà du bord fondamental. Cependant, les profils observés, et notamment leur comportement en fonction de la température, devraient assurer une interprétation acceptable des spectres de grande énergie. Remarquons que dans cette théorie, l'interaction coulombienne ne semble pas permettre la formation d'états liés au voisinage d'un point critique M_2. Mais, comme dans le cas d'un point critique M_3, l'interaction coulombienne aurait pour effet d'atténuer notablement l'absorption au voisinage de ce point critique M_2.

2. CRISTAL PARFAIT PERTURBE PAR UN CHAMP ELECTRIQUE

2.1 Introduction

Lorsqu'un champ électrique uniforme $\vec{E}$ est appliqué à un cristal, son énergie potentielle $H' = - e\vec{E}.\vec{r}$ qui s'ajoute à l'Hamiltonien H du cristal libre, détruit la symétrie de translation du cristal, au moins dans la direction du champ électrique. Par conséquent, la symétrie initiale du cristal est réduite. D'autre part, l'application du champ électrique entraîne des variations des constantes optiques, qui peuvent être reliées à la densité d'états et à la structure de bandes du cristal.

La théorie de l'effet d'un champ électrique sur les propriétés optiques d'un semiconducteur a débuté par les travaux de Franz[18] et Keldysh[19] qui ont étudié cet effet sur l'absorption au voisinage du bord fondamental. Ils ont montré que le champ électrique a pour effet de déplacer le bord d'absorption vers les petites énergies. Cette théorie a ensuite été développée, d'abord dans le cas des transitions directes[20,21], puis pour les transi-

tions indirectes[22,23,24].

Les effets du champ électrique observés en réflexion (au cours des premières expériences d'électroréflexion) ont été reliés par Seraphin[25] et Phillips[26] à cet effet Franz-Keldysh par les relations de Kramers-Kronig. La théorie a alors été généralisée, en particulier par Aspnes[27], Aymerich et Bassani[28] et Enderlein[29], qui ont calculé les profils des structures différentielles pour les différents types de points critiques.

Toutefois, dans ces nombreux travaux, on a négligé l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou, c'est-à-dire les effets excitoniques. Au départ, en l'absence de solution directe de l'équation de Schrödinger, seule la théorie des perturbations développée par Haken[30] a permis d'expliquer les principaux effets du champ électrique sur les excitons. Depuis lors, de nouvelles théories, basées sur la résolution numérique de l'équation de Schrödinger, ont apporté de nouveaux éléments pour interpréter les résultats expérimentaux. De nombreux travaux y ont été consacrés[31-35]. Deux importants exposés de Cardona[36] et Seraphin[37] ont récemment fait le point des résultats théoriques et expérimentaux.

Nous étudierons dans ce mémoire les résultats obtenus par Aspnes[27] sur la théorie généralisée de l'effet Franz-Keldysh ainsi que les travaux très récents de Dow et coll.[34] et de Blossey[35] pour la théorie de l'exciton dans un champ électrique.

2.2 Théorie généralisée de l'effet Franz-Keldysh

Aspnes[27] a généralisé la méthode de Tharmalingam[20], basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de la masse effective. En négligeant l'interaction coulombienne, l'équation de Schrödinger pour la paire électron-trou libre, au voisinage d'un point critique et en présence d'un champ électrique uniforme $\vec{E}$, s'écrit :

$$\left(\frac{\hbar^2}{2\mu_x^*} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu_y^*} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu_z^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + e\vec{E}.\vec{r} + \mathcal{E} \right) \Phi(\vec{r}) = 0 \qquad \text{(I.57)}$$

où $\vec{r}$ est la coordonnée relative de l'électron et du trou, et où la masse réduite μ^* est définie par :

$$\frac{1}{\mu_i^*} = \frac{m_{ei} \cdot m_{ti}}{m_{ei} + m_{ti}}$$

pour chaque coordonnée r_i = x, y ou z.

En définissant la quantité $\theta_i^3 = \frac{e^2 E_i^2}{2\hbar\mu_i^*}$, pour chaque coordonnée r_i, on fait le changement de variable :

$$\xi_i = \frac{\varepsilon_i}{\hbar\theta_i} + r_i \left| \frac{2\mu_i^* eE_i}{\hbar^2} \right|^{1/3} \qquad \text{(I.58)}$$

où ε_i est l'énergie associée à la coordonnée r_i ($\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$), l'équation (I.57) devient une équation à variables séparées de la forme :

$$\frac{d^2F(\xi_i)}{d\xi_i^2} = -\xi_i F(\xi_i) \qquad \text{(I.59)}$$

qui est l'équation de définition des fonctions d'Airy. La solution de l'équation (I.57) s'exprime par le produit de trois fonctions d'Airy $Ai(\xi_i)$:

$$\phi(\vec{r}) = C_x C_y C_z \, Ai(-\xi_x) \, Ai(-\xi_y) \, Ai(-\xi_z) \qquad \text{(I.60)}$$

où les constantes C_i sont données par :

$$C_i = N \frac{(e\mathcal{E}_i)^{1/2}}{\pi\hbar\theta_i} \qquad \text{(I.61)}$$

N est une constante de normalisation de la fonction d'Airy définie par l'équation (I.59).

Aspnes[27] a montré que la partie imaginaire ε_2 de la constante diélectrique s'écrit alors :

$$\varepsilon_2(\omega,\vec{\mathcal{E}}) = \frac{4\pi^2 B}{\hbar\omega^2 |\theta_x\theta_y\theta_z|^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi_x \, d\xi_y \, d\xi_z \, Ai^2\left(-\frac{\xi_x}{\hbar\theta_x}\right) Ai^2\left(-\frac{\xi_y}{\hbar\theta_y}\right)$$

$$\cdot Ai^2\left(-\frac{\xi_z}{\hbar\theta_z}\right) \cdots (\varepsilon_g - \hbar\omega + \xi_x + \xi_y + \xi_z) \qquad \text{(I.62)}$$

où la constante B est donnée par :

$$B = \frac{2e^2 |\vec{\varepsilon}.\vec{M}_{CV}|^2}{m^2\hbar} \left| \frac{8|\mu_x^* \mu_y^* \mu_z^*|}{\hbar^3} \right|^{1/2} \qquad (I.63)$$

et où on définit la masse réduite effective :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{E^2} \left(\frac{E_x^2}{\mu_x^*} + \frac{E_y^2}{\mu_y^*} + \frac{E_z^2}{\mu_z^*} \right) \qquad (I.64)$$

d'où l'expression généralisée de la quantité θ :

$$\theta^3 = \frac{e^2E^2}{2\hbar\mu} \qquad (I.65)$$

En utilisant les propriétés des fonctions d'Airy, Aspnes a calculé les expressions $\Delta\varepsilon_2$ pour les quatre types de points critiques. Il a ensuite obtenu les expressions $\Delta\varepsilon_1$ correspondantes par les relations de Kramers-Kronig. Ces expressions $\Delta\varepsilon_1(\omega,\vec{E})$ et $\Delta\varepsilon_2(\omega,\vec{E})$ sont indiquées et représentées dans la figure I.8. Dans cette figure, les quantités $F(\eta)$ et $G(\eta)$ sont des fonctions électrooptiques de la variable η, définie par :

$$\eta = \frac{\hbar\omega - \mathcal{E}_g}{\hbar\theta}$$

Ces fonctions électrooptiques $F(\eta)$ et $G(\eta)$ sont représentées sur la figure I.9 . On remarque que, pour les points critiques M_1 et M_2, on obtient deux possibilités distinctes pour les deux cas où le champ électrique est parallèle ou perpendiculaire à la direction de la seule masse négative (M_1) ou de la seule masse positive (M_2).

D'autre part, les effets d'élargissement sur les profils de $\Delta\varepsilon_1$ et $\Delta\varepsilon_2$, élargissements dus à la diminution de la durée de vie des électrons dans les bandes supérieures, ont été étudiés par Seraphin et Bottka[39] et par Aspnes et Cardona[40]. La figure I.10 montre les résultats obtenus.

On peut remarquer (fig. I.8) que, dans tous les cas, le pic positif ou négatif le plus marqué des quantités $\Delta\varepsilon_1$ ou $\Delta\varepsilon_2$ coïncide avec la position du seuil $\mathcal{E}_g$. D'autre part, on note aussi

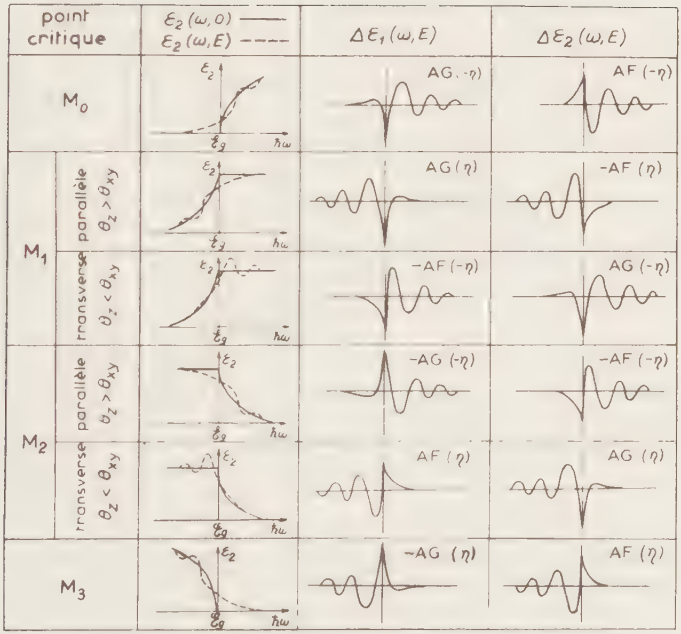


Figure I.8 - Variations des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique pour les différents types de points critiques, d'après Hamakawa et coll.[36].

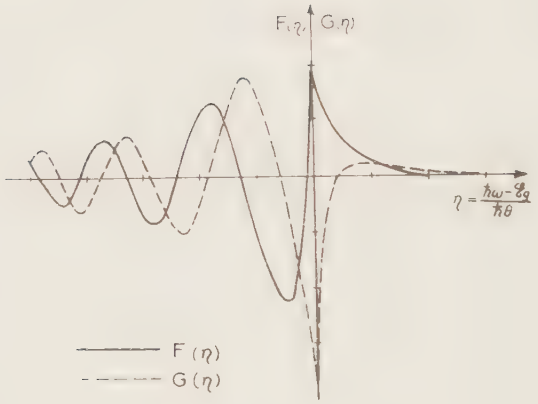


Figure I.9 - Fonctions électrooptiques F(η) (———) et G(η) (----), d'après D.E. Aspnes[27].

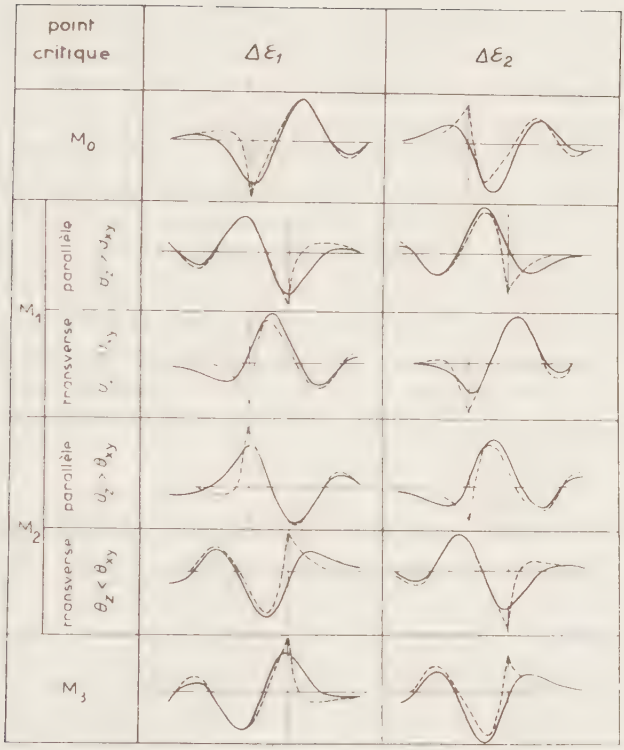


Figure I.10 - Variations des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique en tenant compte de l'élargissement dû à la diminution de la durée de vie de l'électron dans les bandes supérieures, d'après Aspnes et Cardona[40].

que, selon le signe de l'argument · des fonctions électrooptiques F(η) et G(η), on trouve des oscillations pour $\hbar\omega > \mathcal{E}_g$ pour les points critiques M_0, M_1 (transverse) et M_2 (parallèle), alors que ces oscillations ont lieu pour $\hbar\omega < \mathcal{E}_g$ pour les points critiques M_1 (parallèle), M_2 (transverse) et M_3. Mais, si l'on tient compte de l'élargissement (fig. I.10), ces profils caractéristiques sont fortement atténués, moins facilement discernables, et, de plus, la position du seuil $\mathcal{E}_g$ n'est plus aussi nettement caractérisée.

Cependant, ces profils théoriques, et surtout le fait que l'amplitude des structures différentielles devrait suivre une loi en $E^{1/3}$ en fonction du champ $\vec{E}$, devraient permettre d'identifier les transitions interbandes, de les différencier par rapport aux transitions excitoniques et de les localiser dans la zone de Brillouin, si la structure de bandes est connue avec suffisamment de précision.

2.3 Théorie de l'effet du champ électrique sur les excitons

La théorie généralisée de l'effet Franz-Keldysh néglige l'interaction coulombienne entre le trou et l'électron, c'est-à-dire l'exciton. Or, nous avons vu précédemment que l'interaction excitonique modifie fortement la forme du profil d'absorption au voisinage des points critiques. L'importance de ces effets d'excitons dans les spectres électrooptiques ne doit donc pas être négligée, comme l'ont souligné Vrehen[41], Hamakawa et coll.[42] et Nikitine[43].

Les effets du champ électrique sur le spectre excitonique de Cu_2O, et en particulier sur la série jaune[44,45] ont été expliqués qualitativement par Haken[30], à l'aide de la théorie des perturbations. Nous reviendrons au Chapitre II sur cette théorie de Haken, mais dès maintenant, on peut souligner que cette théorie de perturbation permet d'interpréter clairement l'apparition de raies de structure fine, nP dans un spectre excitonique de première classe (où les raies principales sont des raies nS), et de raies nS et nD dans un spectre excitonique de deuxième classe (où les raies principales sont des raies nP). En effet, ces raies de structure fine, interdites à champ nul, acquièrent, sous l'effet du champ électrique, un caractère dipolaire partiel S (pour des spec-

tres de première classe) ou P (pour des spectres de deuxième classe). Ce caractère dipolaire partiel provient de l'hybridation due au champ électrique entre les états P et S (première classe) ou entre les états S et D et les états P (deuxième classe).

Cependant, les auteurs des théories plus récentes[31-35] ont montré que la théorie des perturbations ne peut s'appliquer rigoureusement à ce problème, car le développement en série des fonctions d'onde et des énergies en fonction des puissances du champ est une série divergente. Pour cette raison, les théories actuelles sont basées sur la résolution numérique de l'équation de Schrödinger, pour le mouvement relatif de l'électron et du trou liés par l'interaction coulombienne, et en présence d'un champ électrique uniforme.

Duke et Alferieff[31] ont utilisé un modèle de potentiel particulier pour résoudre ce problème. Ce potentiel est formé du potentiel coulombien au voisinage de l'origine et du potentiel électrique loin de l'origine. Ce choix délicat et un peu arbitraire du point de partage entre les deux types de potentiel affecte sensiblement leur théorie. De plus, certains des résultats obtenus sont en contradiction avec ceux obtenus par intégration numérique directe de l'équation de Schrödinger et avec un potentiel réel. Ralph[32] a, par ailleurs, procédé à la résolution numérique de l'équation de Schrödinger, en imposant la condition aux limites pour les fonctions d'onde de s'annuler à partir d'une valeur fixée et suffisamment grande de l'argument. Ses résultats sont limités au voisinage de la première raie excitonique. Ces théories de Duke et Ralph ayant déjà été discutées[45], nous présenterons les résultats récents et plus complets de Dow et coll.[34] et de Blossey[35].

2.3.1 Théorie des effets du champ électrique sur les excitons au voisinage du bord fondamental

L'équation de Schrödinger pour la fonction enveloppe de l'exciton, en présence du champ électrique uniforme $\vec{E}$, que l'on suppose dirigé suivant l'axe z, s'écrit :

$$\left(-\frac{h^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{\varepsilon \vec{r}} - eEz \right) \Phi(\vec{r}) = \mathcal{E} \Phi(\vec{r}) \qquad (I.66)$$

où μ est la masse réduite de l'exciton définie par l'expression (I.36), ε la constante diélectrique statique du milieu, $\mathcal{E}$ l'énergie de l'électron mesurée par rapport à l'énergie du seuil $\mathcal{E}_g$ ($\mathcal{E} = 0$ correspond à $\mathcal{E}_g$). Notons que cette équation ne tient pas compte explicitement de l'effet opposé du champ sur les charges de signes contraires de l'électron et du trou. Ceci provient du fait que tous les calculs sont effectués avec les coordonnées du centre de gravité de l'exciton car l'interaction coulombienne $-\frac{e^2}{\varepsilon \vec{r}}$ provoque un mouvement de la paire électron-trou sur des orbites hydrogénoïdes et l'on ne peut considérer indépendamment les orbites du trou et de l'électron. D'autre part, la paire électron-trou étant neutre, le champ électrique ne perturbe pas le mouvement du centre de gravité, équivalent à celui d'une particule libre.

2.3.1.1 Energie potentielle

L'énergie potentielle V(z) et la fonction d'onde $\Phi(z)$ sont représentées sur la figure I.11, pour une valeur négative de $\mathcal{E}$. L'énergie potentielle est la somme de l'énergie coulombienne et de l'énergie du champ électrique :

$$V(z) = \frac{e^2}{\varepsilon z} - eEz \qquad \text{(I.67)}$$

La fonction enveloppe de l'exciton $\Phi(z)$ est caractérisée par :

a) des oscillations pour $z \ll 0$

b) le point d'intersection avec la barrière de potentiel (point d'inflexion A où:

$$-\frac{e^2}{\varepsilon z} - eEz = \mathcal{E})$$

c) la décroissance exponentielle vers le point B où la barrière de potentiel est maximale et pour lequel :

$$z = -\left(\frac{|e|}{\varepsilon E}\right)^{1/2}$$

d) la croissance exponentielle jusqu'à l'intersection avec la barrière de potentiel (au second point d'inflexion C où :

$$-\frac{e^2}{\varepsilon z} - eEz = \mathcal{E})$$

e) le maximum assez plat au voisinage de z = 0 (pour un état S)

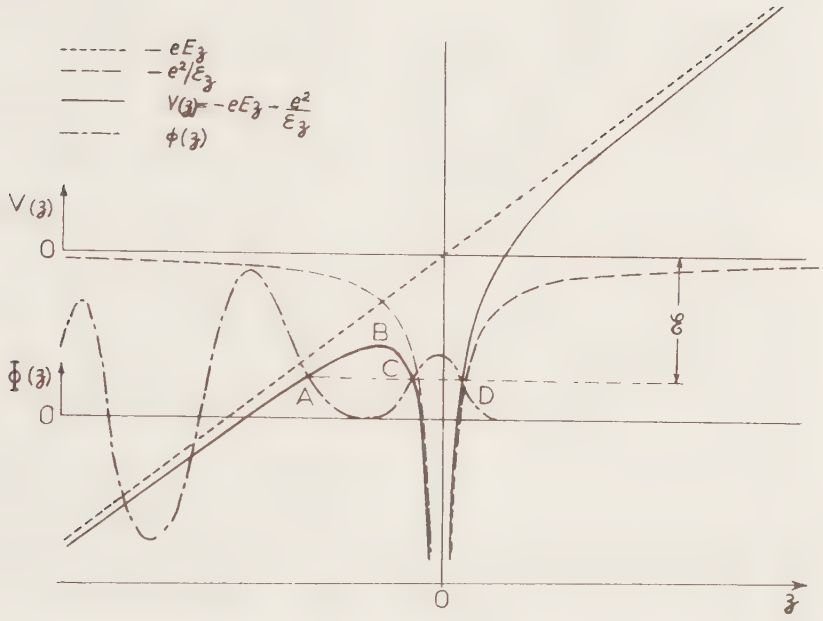


Figure I.11 - Energie potentielle V(z) et fonction d'onde $\phi(z)$ pour un champ électrique $\vec{E}$ parallèle à Oz, d'après Dow et coll.[34].

f) l'intersection avec la barrière de potentiel pour $z > 0$, au point D où :

$$-\frac{e^2}{\varepsilon z} - eEz = \mathcal{E}$$

g) la décroissance exponentielle vers zéro à partir du point D.

Si l'on avait négligé l'interaction électron -trou dans cette description, on ne trouverait pas les caractéristiques d), e) et f). L'interaction coulombienne a donc pour effet[34] :

- de réduire la décroissance de la fonction d'onde dans la barrière (puisque la barrière de potentiel est plus basse)
- de faire croître exponentiellement $\Phi(z)$ quand z tend vers zéro
- d'éviter l'amortissement de la fonction $\Phi(z)$ près de l'origine.

Par conséquent, le fait de tenir compte de l'interaction coulombienne doit faire croître exponentiellement $\Phi(0)$ et le coefficient d'absorption.

Ces considérations s'appliquent au cas où l'énergie du photon est telle que $\mathcal{E} < -\frac{e^2}{\varepsilon|z|} + |e|Ez$, pour $z < 0$, c'est-à-dire pour des énergies telles que l'électron doive franchir la barrière de potentiel par effet tunnel pour s'éloigner du trou. Pour des énergies plus grandes, l'exciton est ionisé par le champ électrique appliqué. Mais, cet exciton ionisé est encore fortement influencé par l'interaction coulombienne et, de ce fait, peut être à l'origine d'une raie d'absorption intense.

L'énergie de liaison de l'exciton étant $\mathcal{E}_n = -\frac{R_{exc}}{n^2}$, on obtient la valeur du champ critique E_c nécessaire à l'ionisation de l'exciton en calculant l'énergie nécessaire pour surmonter la barrière de potentiel au point B (fig. I.11). En prenant :

$$z_B = -\left(\frac{|e|}{\varepsilon E}\right)^{1/2}$$

dans l'expression $V(z_B) = \mathcal{E}_n$, on obtient :

$$E_c = \frac{\mathcal{E}_n^2 \varepsilon}{4|e|^3} = \frac{\varepsilon}{4|e|^3}\,\frac{R_{exc}^2}{n^4} \qquad \text{(I.68)}$$

Cependant, en général , l'effet tunnel permet à l'électron de franchir la barrière de potentiel, et un champ électrique plus faible que E_c est alors suffisant pour ioniser l'exciton.

En prenant pour unités d'énergie et de longueur, le Rydberg excitonique R_{exc} et le rayon de Bohr de l'exciton a_{lexc}

$$R_{exc} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2\varepsilon^2} = \frac{e^2}{2\varepsilon a_{lexc}} \text{ et } \quad a_{lexc} = \frac{\hbar^2\varepsilon}{\mu e^2} \tag{I.69}$$

on obtient :

$$E_c = \frac{R_{exc}}{8\,\varepsilon a n^4} \tag{I.70}$$

On définit alors le champ réduit f :

$$f = \frac{E}{R_{exc}/\varepsilon a} = 3{,}89.10^{-10}\,\varepsilon^3 \left| \frac{m_0}{\mu} \right|^2 E \tag{I.71}$$

où le champ électrique appliqué E est exprimé en V/cm. Le champ critique réduit est alors donné par :

$$f_c = \frac{E_c}{R_{exc}/\varepsilon a} = \frac{1}{8n^4} \tag{I.72}$$

Remarquons que Blossey[35] définit le champ d'ionisation E_I, correspondant à la variation de potentiel de un Rydberg à travers le rayon de Bohr excitonique :

$$E_I = \frac{R_{exc}}{\varepsilon a} \tag{I.73}$$

ceci est à comparer avec l'expression (I.70) où n = 1. Mais Blossey utilise ensuite le paramètre champ, sans dimension, $\frac{E}{E_I}$ qui correspond exactement au champ réduit f (I.71).

2.3.1.2 Solution de l'équation de Schrödinger

Avec les unités définies par les expressions (I.69) et le champ réduit f (I.71), l'équation de Schrödinger (I.66) s'écrit :

$$\left(-\nabla^2 - \frac{2}{\vec{r}} + fz\right) \phi(\vec{r}) = \mathcal{E}\,\phi(\vec{r}) \tag{I.74}$$

En introduisant les coordonnées paraboliques (système de coordonnées intéressant quand une force extérieure privilégie une direction de l'espace) définies par[3] :

$$\xi = r + z \qquad \text{et} \quad \phi = \text{Arc tg}(y/x) \qquad \text{(I.75)}$$
$$\zeta = r - z$$

ou inversement :

$$\begin{aligned} x &= (\xi\zeta)^{1/2} \cos\phi \\ y &= (\xi\zeta)^{1/2} \sin\phi \\ z &= \frac{1}{2}(\xi - \zeta) \end{aligned} \qquad \text{(I.76)}$$

l'équation de Schrödinger (I.74) devient séparable et l'on obtient :

$$\begin{aligned} \chi_1'' + \left(\frac{1 - m^2}{4\xi^2} + \frac{t}{\xi} + \frac{\varepsilon}{4} - \frac{f\xi}{8} \right) \chi_1 &= 0 \\ \chi_2'' + \left(\frac{1 - m^2}{4\zeta^2} + \frac{1 - t}{\zeta} + \frac{\varepsilon}{4} + \frac{f\zeta}{8} \right) \chi_2 &= 0 \end{aligned} \qquad \text{(I.77)}$$

où t est un paramètre de séparation ou "valeur propre parabolique" et m le nombre quantique azimuthal. La solution de l'équation (I.74) est alors :

$$\phi(\vec{r}) = \frac{\chi_1(\xi)\chi_2(\zeta)}{(\xi\zeta)^{1/2}} e^{im\phi} \qquad \text{(I.78)}$$

Dow et Redfield[34] en utilisant le même processus que Ralph[32] pour l'intégration numérique de l'équation (I.77) ont trouvé à peu près le même résultat pour l'élargissement et le déplacement de l'exciton 1S permis (spectre de première classe)[45].

Blossey[35], en reprenant le formalisme d'Elliott[6] a étendu ces calculs aux niveaux excitoniques supérieurs (n = 2, 3 ..) et il a également étudié l'effet de l'interaction électron-trou au voisinage d'un point critique M_3. Pour des transitions permises, la partie imaginaire ε_2 de la constante diélectrique s'écrit :

$$\varepsilon_2 = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{\substack{c,v \\ \vec{K},0}} |\vec{e}.\vec{M}_{cv}|^2 \, |\phi_n(0)|^2 \, \delta(E_g + \varepsilon_n - \hbar\omega)$$

(I.79)

où $\phi_n(0)$ est solution de l'équation de Schrödinger (I.74) et l'élément de matrice $\vec{\epsilon}.\vec{M}_{VC}$ est défini par la relation (I.13). Tous les effets du champ électrique sont contenus dans une fonction $\phi^2(0)$, sans dimension, définie par :

$$\phi^2(0) = 4\pi^2 a_{exc}^3 \sum_n |\phi_n(0)|^2 \delta\left(\frac{\mathcal{E}_g + \mathcal{E}_n - \hbar\omega}{R_{exc}} \right) \qquad (I.80)$$

où a_{exc} est le rayon excitonique, $\mathcal{E}_g$ l'énergie de la bande interdite et R_{exc} l'énergie de liaison de l'exciton. Cette fonction $\phi^2(0)$ est normalisée pour que, aux grandes énergies $\hbar\omega - \mathcal{E}_g \gg R_{exc}$, on retrouve la dépendance en $(\hbar\omega - \mathcal{E}_g)^{1/2}$ des expressions (I.43) et (I.25).

Pour des états excitoniques S et pour $\vec{E} = 0$, les amplitudes $|\phi_n(0)|^2$ sont données par $(\pi a^3 n^3)^{-1}$, d'où :

$$\phi^2(0) = 4\pi \sum_{n=1}^{\infty} n^{-3} \delta\left(\frac{\hbar\omega - \mathcal{E}_g + R_{exc} n^{-2}}{R_{exc}} \right) \quad \text{pour } \hbar\omega < \mathcal{E}_g \qquad (I.81)$$

$$\phi^2(0) = \frac{2}{1 - \exp -2 \left(\frac{\hbar\omega - \mathcal{E}_g}{R_{exc}} \right)^{-1/2}} \quad \text{pour } \hbar\omega > \mathcal{E}_g$$

Dans un champ $\vec{E} \neq 0$, on obtient :

$$\phi^2(0) = f^{1/3} \sum_{i=1} \quad (I.82)$$

où f est le champ réduit (I.71), κ_i et κ_i' sont des constantes de séparation sans dimension obtenues à partir de la constante de séparation ou "valeur propre parabolique" t des équations (I.77) par :

$$\kappa = \left(\frac{4\hbar^2}{\mu e E} \right)^{1/3} (t - 1)$$
$$\kappa' = \kappa + 2f^{-1/3} \qquad (I.83)$$

Les solutions $\phi(\vec{r})$ définies par (I.78) doivent être décrites par les nombres quantiques paraboliques n, i et m, n et m les nombres quantiques principal et azimuthal étant les mêmes que

dans le cas de l'atome d'hydrogène, le nombre quantique magnétique l (ℓ) est remplacé par i. Les fonctions ϕ_{ni0} pour n = 1, 2 et 3 sont données dans le tableau I-2, où elles sont exprimées en fonction des fonctions radiales R_{nl} et des harmoniques sphériques Y_{lm} de l'atome d'hydrogène. Ce tableau I-2 montre clairement que l'effet du champ électrique est de mélanger les états dégénérés, S et P_z pour le niveau n = 2, S, P_z et D_z pour le niveau n = 3. Notons que seuls, les états m = 0 qui donnent lieu à des transitions permises (première classe) sont considérées.

2.3.1.3 Théorie des perturbations dans la limite des champs faibles

Les déplacements d'énergie des niveaux excitoniques, sous l'effet du champ électrique, sont calculés par la théorie des perturbations qui n'est valable que pour des champs très faibles ($f \ll 1$). L'énergie $\mathcal{E}_{nim}$ des différents états est donnée par[35] :

$$\frac{\mathcal{E}_{nim}}{R_{exc}} = -\frac{1}{n^2} - \frac{3}{2} fn(n-2i-m+1) - \frac{1}{32} f^2 n^4 \{17n^2 - 3(n-2i-m+1)^2 - 9m^2 + 19\}$$

$$- \frac{3}{128} f^3 n^7 (n-2i-m+1)\{23n^2 - (n-2i-m+1)^2 + 11m^2 + 39\} \qquad (I.84)$$

Remarquons immédiatement que pour l'état n = 1, i = 1 et m = 0 (fonction ϕ_{110} du tableau I-2), la quantité n - 2i - m + 1 = 0 et l'on obtient pour l'exciton 1S :

$$\frac{\mathcal{E}_{nim}}{R_{exc}} = -1 - \frac{9}{8} f^2 \qquad (I.85)$$

Par contre, pour l'état n = 2, cette théorie donne un effet linéaire en fonction du champ (la quantité n - 2i - m + 1 est alors égale à ± 1 selon que i = 1 ou 2). Il faut alors noter que ce calcul est effectué en supposant que les états sont dégénérés; ces résultats ne sont donc pas valables pour les états n = 2, 3 ... dont la dégénérescence est levée, même à champ nul (par exemple, parce que le potentiel excitonique n'est pas exactement coulombien, comme dans la série jaune de Cu_2O, par exemple[46]).

ϕ_{nim}		ϕ_{nlm}
ϕ_{110}	=	$R_{10}Y_{00}$
ϕ_{210}	=	$\frac{1}{\sqrt{2}} R_{20}Y_{00} + \frac{1}{\sqrt{2}} R_{21}Y_{10}$
ϕ_{220}	=	$\frac{1}{\sqrt{2}} R_{20}Y_{00} - \frac{1}{\sqrt{2}} R_{21}Y_{10}$
ϕ_{310}	=	$\frac{1}{\sqrt{3}} R_{30}Y_{00} + \frac{1}{\sqrt{2}} R_{31}Y_{10} + \frac{1}{\sqrt{6}} R_{32}Y_{20}$
ϕ_{320}	=	$\frac{1}{\sqrt{3}} R_{30}Y_{00} - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} R_{32}Y_{20}$
ϕ_{330}	=	$\frac{1}{\sqrt{3}} R_{30}Y_{00} - \frac{1}{\sqrt{2}} R_{31}Y_{10} + \frac{1}{\sqrt{6}} R_{32}Y_{20}$

Tableau I-2.

Fonctions propres ϕ_{nim} en coordonnées paraboliques exprimées à l'aide des fonctions hydrogénoïdes ϕ_{nlm}.

2.3.1.4 Effets du champ électrique sur les niveaux excitoniques pour des champs moyens (f < 1)

Les effets du champ électrique sur l'exciton proviennent en grande partie de l'action du champ sur le potentiel de Coulomb. En se reportant à la figure I.11, on remarque que l'effet principal du champ est d'abaisser le bord du puits de potentiel coulombien, et, par conséquent, de transformer les états liés discrets en états du continu : si le bord du puits de potentiel descend en dessous de l'énergie d'un état lié, aucune énergie supplémentaire n'est nécessaire pour séparer l'électron et le trou et ce niveau est ionisé. Un effet secondaire du champ est d'élargir légèrement le puits de potentiel, ce qui se traduit par un déplacement de l'état excitonique fondamental (n = 1) vers les petites énergies.

La figure I.12 représente le spectre excitonique de première classe pour quatre valeurs du champ réduit f. Pour f = 0,005 le champ électrique a très peu d'effet sur les niveaux 1S et 2S, mais le niveau n = 3 est décomposé en trois sous-niveaux et les niveaux supérieurs sont noyés dans le continuum. Les trois sous-niveaux n = 3 correspondent à des mélanges des états hydrogénoïdes 3S, 3P et 3D. Le sous-niveau de plus faible énergie est le plus élargi. Quand f passe de 0,005 à 0,02, les niveaux n = 3 se noient dans le fond continu, alors que le niveau n = 2 se dédouble. Les deux composantes de ce niveau n = 2 correspondent à des mélanges des états hydrogénoïdes 2S et 2P, comme le montrent les expressions des fonctions Φ_{210} et Φ_{220} du tableau I-2. La composante de plus petite énergie est encore la composante la plus élargie par le champ. Quand le champ augmente de 0,02 à 0,25, les niveaux n = 2 sont, à leur tour, noyés dans le fond continu et le niveau n = 1 s'élargit et se déplace. Ce niveau correspond à l'état hydrogénoïde 1S qui est donné par la fonction Φ_{110} du tableau I-2. Ce niveau présente un déplacement Stark quadratique vers les petites énergies pour f < 0,5, alors que pour f ≈0,7 , l'interaction avec le fond continu provoque un déplacement en sens inverse, vers les grandes énergies. Ce déplacement du niveau excitonique 1S en fonction du champ électrique est représenté sur la figure I.13. Pour f > 1, aucun niveau excitonique n'est plus observable : le champ électrique a complètement ionisé les excitons. La figure I.14 présente les

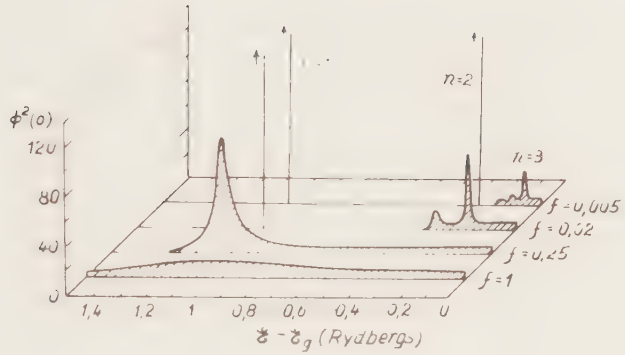


Figure I.12 - Spectre excitonique de première classe pour différents champs électriques réduits f, d'après Blossey[35].

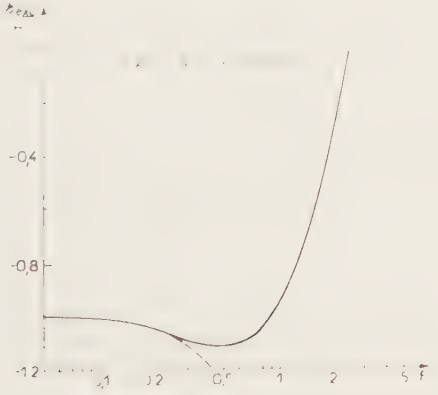


Figure I.13 - Déplacement du niveau excitonique 1S en fonction du champ électrique réduit f, d'après D.F. Blossey[35].

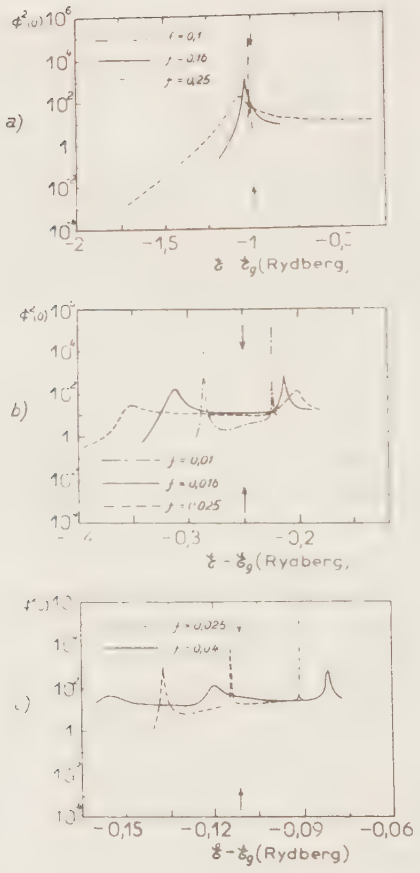


Figure I.14 - Effets du champ électrique sur les spectres excitoniques de première classe, d'après Blossey[35] : a) raie n = 1 ; b) raie n = 2 ; c) raie n = 3. Les flèches indiquent les positions des raies à champ nul. La décomposition des niveaux n = 2 et n = 3 est à noter, ainsi que l'élargissement plus grand des niveaux de plus faible énergie.

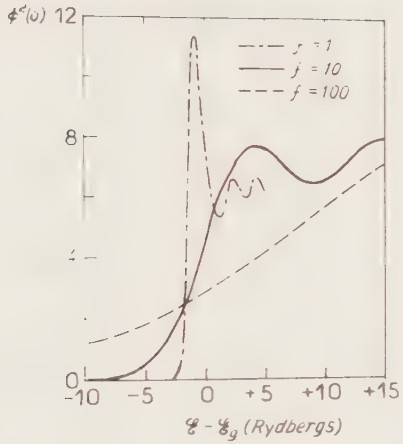


Figure I.15 - Effets de champs électriques intenses au voisinage du bord fondamental (point critique M_0), en tenant compte de l'interaction coulombienne, d'après D.F. Blossey[25].

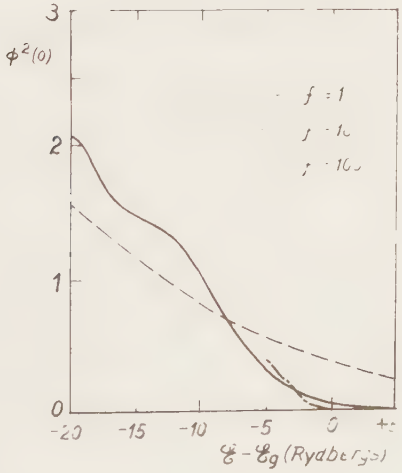


Figure I.16 - Effets de champs électriques intenses au voisinage d'un point critique M_3, en tenant compte de l'interaction coulombienne, d'après D.F. Blossey[35].

effets du champ électrique séparément pour chaque niveau n = 1, n = 2 et n = 3 et pour différentes valeurs du champ réduit f.

2.3.1.5 Effets du champ électrique sur les états continus

Blossey[35] a aussi envisagé le cas des champs électriques intenses (f > 1), où l'absorption par les états excitoniques liés n'est plus dominante et où les états excitoniques continus deviennent importants. Du fait que cette théorie suppose des masses isotropes, on peut étudier ces états continus au voisinage des points critiques M_0 et M_3. Les résultats sont représentés sur les figures I.15 et I.16. Dans le cas d'un point critique M_0 (fig. I.15), on prévoit que l'interaction électron-trou provoque une raie d'absorption intense avant le seuil et augmente les oscillations produites par le champ électrique au-dessus du seuil. Par contre, au voisinage d'un bord M_3 (fig I.16), l'interaction électron-trou diminue la quantité $\phi^2(0)$ et réduit l'amplitude des oscillations produites par le champ électrique. Ceci est à rapprocher du fait que l'interaction coulombienne diminue l'absorption due aux transitions interbandes au voisinage d'un point critique M_3.

2.3.1.6 Electroabsorption différentielle

Dow, Lao et Newman[34] ont également étudié le spectre différentiel d'électroabsorption, en tenant compte ou non de l'interaction électron-trou. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure I.17. Dans le cas idéal d'élargissement nul, on aurait une structure positive large et intense (K ≈ 0,3), associée à l'absorption par les excitons ionisés, avec plusieurs pics négatifs aigus correspondant à la série excitonique discrète. Au-dessus du seuil, les oscillations sont du type Franz-Keldysh, mais amplifiées par rapport aux oscillations obtenues sans tenir compte de l'interaction coulombienne, et avec une période plus grande. Ceci montre encore que l'interaction électron-trou ne doit pas être négligée, même pour des champs électriques beaucoup plus grands que le champ d'ionisation de l'exciton.

En résumé, cette théorie des effets du champ électrique sur les transitions excitoniques de première classe, au voisinage du bord fondamental, prévoit que l'on devrait observer les phéno-

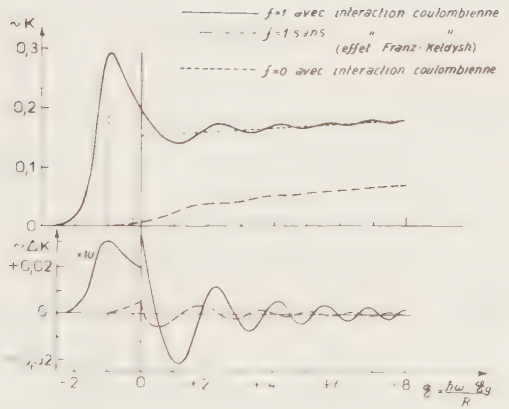


Figure I.17 - Electroabsorption différentielle pour un spectre excitonique de première classe dans un champ électrique réduit f = 1, d'après Dow et coll.[34].

mènes suivants :

- une décomposition et un élargissement des raies excitoniques supérieures ($n \geq 2$)
- un élargissement et un déplacement de la raie 1S; ce déplacement devrait être vers les petites énergies à champ faible ($f < 0,5$), puis vers les grandes énergies pour des champs plus intenses ($f \geq 0,7$)
- une ionisation des raies excitoniques pour un champ électrique réduit $f = 1$, mais un profil d'absorption continue profondément modifié par l'interaction électron-trou.

2.3.2 Excitons métastables et champ électrique

Penchina et coll.[47] ont traité le problème de l'effet d'un champ électrique uniforme sur des excitons métastables, mais en remplaçant l'interaction coulombienne par une interaction à courte portée du type Koster-Slater. Leurs calculs, restreints au cas unidimensionnel, ont été étendus au cas tridimensionnel par Rowe et Aspnes[48]. Mais, comme nous l'avons vu, l'approximation de l'interaction électron-trou par un potentiel de type Koster-Slater est incapable de décrire correctement les transitions excitoniques au voisinage du bord fondamental. Par conséquent, les résultats obtenus ne peuvent être considérés comme définitifs et ne s'appliquent sans doute pas à tous les excitons métastables.

Il est souhaitable que la théorie des excitons métastables en l'absence de perturbation soit développée et que la théorie des effets du champ électrique sur ces excitons métastables soit complétée, pour permettre une interprétation satisfaisante des spectres optiques au-delà du bord fondamental.

CHAPITRE II

ETUDE THEORIQUE DE L'EFFET DU CHAMP ELECTRIQUE SUR Cu_2O, CuCl ET PbI_2.

1. OXYDE CUIVREUX Cu_2O

1.1 Symétrie et structure de bandes

La cuprite cristallise dans le système cubique centré. La maille élémentaire, constituée de quatre ions cuivre et de deux ions oxygène, peut être représentée de deux façons différentes, mais équivalentes (fig. II.1) :

- les ions O^{--} sont placés au centre et aux sommets du cube, les ions Cu^{+} aux sommets d'un tétraèdre entourant l'ion O^{--} central
- les ions Cu^{+} se trouvent au centre et aux milieux des arêtes du cube, les ions O^{--} étant sur une diagonale, symétriques par rapport à l'ion Cu^{+} central. La zone de Brillouin et les points de symétrie particulière sont également représentés sur la figure II.1.

Ce réseau possède la symétrie du groupe ponctuel O_h. Ce groupe O_h comprend les quarante-huit éléments de symétrie du cube. Ces éléments de symétrie, groupés en dix classes, sont :

- E, l'opération identique
- $3C_4^2$, rotations de π autour des trois axes C_4
- $6C_4$, rotations de $\pm\frac{\pi}{2}$ autour des trois axes C_4
- $6C_2$, rotations de π autour des six axes C_2
- $8C_3$, rotations de $\pm\frac{2\pi}{3}$ autour des quatre axes C_3
- I, l'inversion par rapport au centre de symétrie
- $3IC_4^2 = 3\sigma_h$, réflexions par rapport aux plans perpendiculaires aux trois axes C_4
- $6IC_4$, rotations par rapport aux axes C_4 suivies d'une inversion
- $6IC_2 = 6\sigma_v$, réflexions par rapport à des plans contenant les axes C_2
- $8IC_3$, rotations par rapport aux axes C_3 suivies d'une inversion.

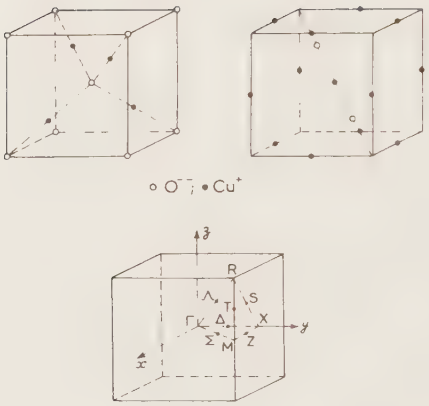


Figure II.1 - Représentations possibles de la maille élémentaire de Cu_2O et zone de Brillouin correspondante.

	E	$3C_4^2$	$6C_4$	$6C_2$	$8C_3$	I	$3IC_4^2$	$6IC_4$	$6IC_2$	$8IC_3$	fonctions de base
$^+_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$^+_2$	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	$x^4(y^2-z^2) + y^4(z^2-x^2) + z^4(x^2-y^2)$
$^+_{12}$	2	2	0	0	-1	2	2	0	0	-1	$3z^2 - r^2$; $x^2 - y^2$
$^+_{15}$	3	-1	1	-1	0	3	-1	1	-1	0	$xy(x^2-y^2)$; $yz(y^2-z^2)$; $zx(z^2-x^2)$
$^+_{25}$	3	-1	-1	1	0	3	-1	-1	1	0	xy ; yz ; zx
$^-_1$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$xyz[x^4(y^2-z^2) + y^4(z^2-x^2) + z^4(x^2-y^2)]$
$^-_2$	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	xyz
$^-_{12}$	2	2	0	0	-1	-2	-2	0	0	1	$xyz(3z^2 - r^2)$ $xyz\ (x^2 - y^2)$
$^-_{15}$	3	-1	1	-1	0	-3	1	-1	1	0	x,y,z
$^-_{25}$	3	-1	-1	1	0	-3	1	1	-1	0	$z(x^2-y^2)$; $x(y^2-z^2)$ $y(z^2-x^2)$

Tableau II-1.

Table des caractères du groupe O_h

L'existence de dix classes d'éléments de symétrie entraîne l'existence de dix représentations irréductibles, dont la table de caractères ainsi que les fonctions de base sont données dans le tableau II-1*. Remarquons que les caractères correspondant à l'opération identique E indiquent la dimension et le degré de dégénérescence de la représentation correspondante.

La structure de bandes de Cu_2O (fig. II.2), a été calculée par Dahl et Switendick[49] en utilisant la méthode des ondes planes augmentées (APW). Ils ont montré que les bandes associées aux orbitales des ions O^{--} sont beaucoup plus profondes que celles associées aux ions Cu^{+}. Par conséquent, les bandes provenant des ions oxygène ne contribuent pas à l'absorption optique dans le visible et le proche ultra-violet. Les bandes de valence Γ_{25}^{+} et de conduction Γ_{1}^{+} proviennent toutes deux d'orbitales 3d du cuivre, mais elles sont séparées par le champ cristallin. La bande de conduction supérieure Γ_{12}^{-} est due à des orbitales 4p du cuivre. Quand on fait intervenir le couplage spin-orbite, on doit utiliser les représentations nouvelles du groupe double, représentations qui sont obtenues en effectuant le produit direct $\Gamma_i \times D_{1/2}$, $D_{1/2}$ étant la représentation irréductible de dimension deux, associée aux fonctions d'onde de spin. Les représentations nouvelles ainsi obtenues, sont données dans le tableau II-2, ainsi que la table de caractères correspondante. Ce tableau montre que le couplage spin-orbite dédouble la bande de valence Γ_{25}^{+} en Γ_{7}^{+} et Γ_{8}^{+}.

La figure II.3 représente le diagramme des bandes d'énergie au centre de la zone de Brillouin d'après Elliott[6] et Dahl[49]. Tous les résultats expérimentaux confirment le schéma proposé par Elliott, dans lequel la bande Γ_{7}^{+} est la bande de valence la plus élevée.

---

* *Les notations utilisées sont celles de Bouckaert, Smoluchowski et Wigner [Phys. Rev., 50, 58 (1936)], mais modifiées par l'indication des parités des représentations, comme le font Koster, Dimmock, Wheeler et Statz ["Properties of the thirty-two point groups" (MIT Press Cambridge) 1963].*

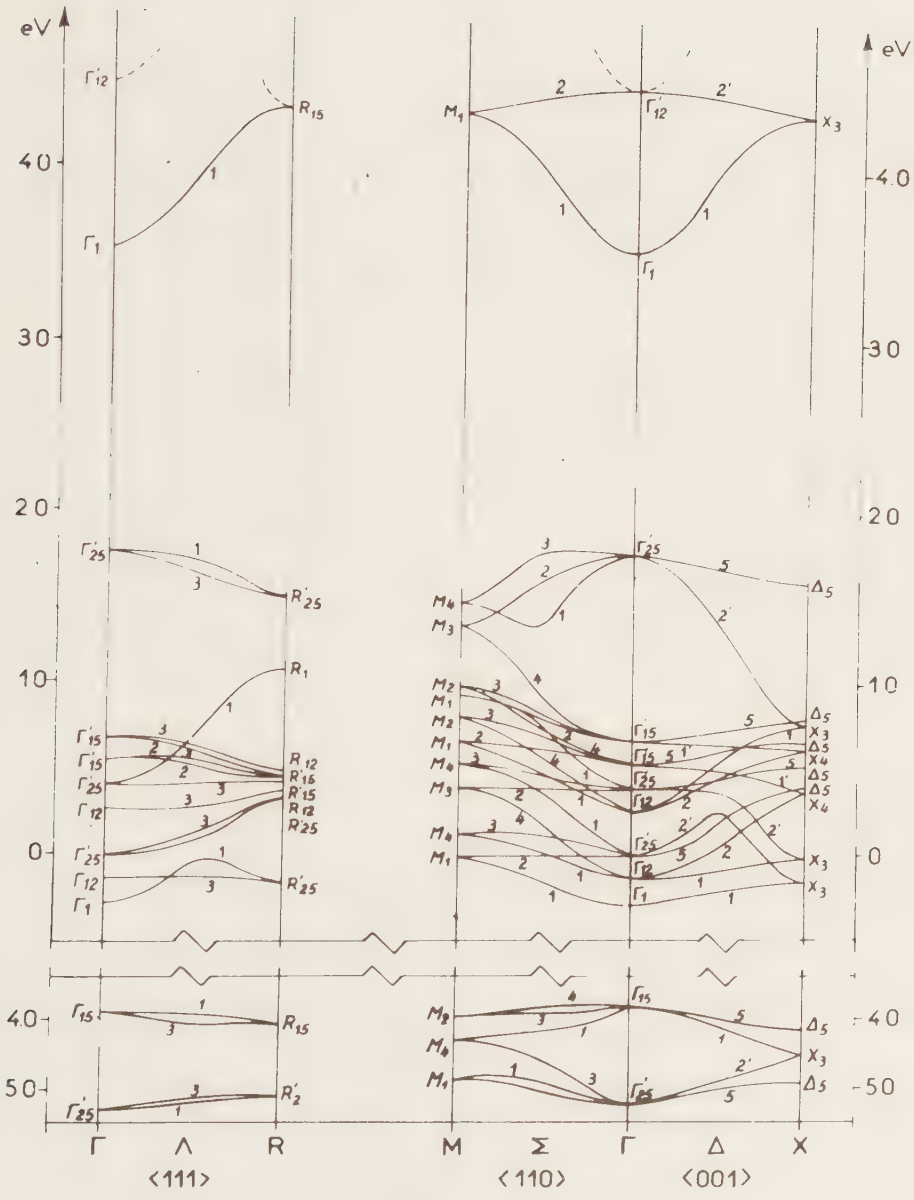


Figure II.2 - Structure de bandes de Cu_2O, d'après J.P. Dahl et A.C. Switendick[49].

	E	E	C_4^2, C_4^6	$6C_4$	$6C_4^3$	$12C_2, C_2^3$	$8C_3$	$8C_3^2$	I	-I	$6IC_4^2, IC_4^4$	$6IC_4$	$6IC_4^3$	$12IC_2, IC_2^3$	$8IC_3$	$8IC_3^2$
Γ_6^+	2	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	1	-1	2	-2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	1	-1
Γ_7^+	2	-2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	1	-1	2	-2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	1	-1
Γ_8^+	4	-4	0	0	0	0	-1	1	4	-4	0	0	0	0	-1	1
Γ_6^-	2	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	1	-1	-2	2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-1	1
Γ_7^-	2	-2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	1	-1	-2	2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-1	1
Γ_8^-	4	-4	0	0	0	0	-1	1	-4	4	0	0	0	0	1	-1

Γ_1^+	$\Gamma_1^+ \otimes D_{1/2}$		Γ_1^-	$\Gamma_1^- \otimes D_{1/2}$		
Γ_2^+	Γ_6^+		Γ_2^-	Γ_6^-		
Γ_{12}^+	Γ_7^+		Γ_{12}^-	Γ_7^-		
Γ_{15}^+	Γ_6^+	+	Γ_8^+	Γ_{15}^-	Γ_6^-	+ Γ_8^-
Γ_{25}^+	Γ_7^+	+	Γ_8^+	Γ_{25}^-	Γ_7^-	+ Γ_8^-

Tableau II-2.

Table des caractères et représentations nouvelles du groupe double de O_h.

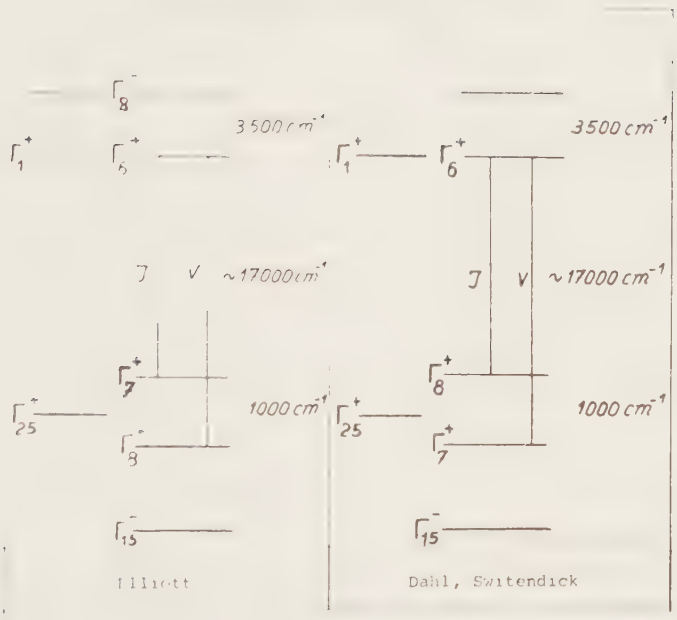


Figure II.3 - Schéma des bandes d'énergie de Cu_2O au centre Γ de la zone de Brillouin, d'après R.J. Elliott[6] et J.P. Dahl et A.C. Switendick[49].

1.2 Transitions excitoniques

Les transitions excitoniques entre les bandes de valence Γ_7^+, Γ_8^+ et les bandes de conduction Γ_6^+ (séries jaune et verte) et Γ_8^- (séries bleue et violette) sont bien connues et ont fait l'objet de nombreux travaux. Nikitine[8] a montré que les séries excitoniques jaune et verte correspondent à des transitions de deuxième classe vers des états P. Les raies n = 1 de ces deux séries sont interdites dans l'approximation dipolaire électrique, mais permises dans l'approximation quadrupolaire électrique ou dipolaire magnétique. Les séries excitoniques bleue et violette correspondent à des transitions de première classe vers des états S. Ces raies très intenses donnent lieu à des anomalies de réflexion (rayons restants et manquants). Le tableau II-3 résume les formules hydrogénoïdes et les intensités d'oscillateur f de ces quatre séries excitoniques à 4,2°K.

En appliquant les résultats obtenus sur la symétrie de l'exciton au cas de Cu_2O, on détermine la symétrie globale de ces différents états excitoniques (tableau II-4). Ce tableau permet de déduire les précisions suivantes (sachant que dans le groupe O_h, l'opérateur dipolaire électrique $\vec{r}$ se transforme suivant la représentation Γ_{15}^-, l'opérateur quadrupolaire électrique suivant les représentations Γ_{12}^+ et Γ_{25}^+, et l'opérateur dipolaire magnétique suivant la représentation Γ_{15}^+) :

i) les transitions vers les états 1S des séries jaune et verte sont interdites dans l'approximation dipolaire électrique, mais permises dans l'approximation quadrupolaire électrique (Γ_{25}^+ pour la raie 1S jaune, Γ_{12}^+ et Γ_{25}^+ pour la raie 1S verte) ou dans l'approximation dipolaire magnétique (Γ_{15}^+ pour la raie 1S verte)

ii) les séries jaune et verte correspondent à des transitions de deuxième classe vers des états P, la symétrie globale de ces états excitoniques étant :

$$\Gamma_2^- + \Gamma_{12}^- + \Gamma_{15}^- + 2\Gamma_{25}^- \qquad \text{pour la série jaune}$$

$$\Gamma_1^- + \Gamma_2^- + 2\Gamma_{12}^- + 3\Gamma_{15}^- + 3\Gamma_{25}^- \qquad \text{pour la série verte}$$

d'autre part, les raies de structure fine S et D de la série jaune sont aussi interdites dans l'approximation dipolaire électrique, mais permises dans l'approximation quadrupolaire électrique (Γ_{25}^+

	en cm^{-1}	facteur f
Série jaune	$\nu_J(n) = 17525 - \frac{786}{n^2}$	$f_J(n) = 3.10^{-5} \frac{n^2-1}{n^5}$
Série verte	$\nu_V(n) = 18588 - \frac{1208}{n^2}$	$f_V(n) = 3{,}5.10^{-4} \frac{n^2-1}{n^5}$
Série bleue	$\nu_B(n) = 21170 - \frac{450}{n^2}$	$f_B(n) = 6.10^{-3} \frac{1}{n^3}$
Série violette	$\nu_{Vi}(n) = 22225 - \frac{505}{n^2}$	$f_{Vi}(n) = 10^{-2} \frac{1}{n^3}$

Tableau II-3.

Formules hydrogénoïdes et intensités d'oscillateur à 4,2°K des séries jaune[50], verte[51], bleue et violette[52] de Cu_2O.

Γ_v	Γ_c	$\Gamma_v \times \Gamma_c$	$\Gamma_v \times \Gamma_c \times \Gamma_{env}$			
			s $\longrightarrow \Gamma_1^+$	p $\longrightarrow \Gamma_{15}^-$	d $\longrightarrow \Gamma_{12}^+ + \Gamma_{25}^+$	
			$\Gamma_v \times \Gamma_c \times \Gamma_1^+$	$\Gamma_v \times \Gamma_c \times \Gamma_{15}^-$	$\Gamma_v \times \Gamma_c \times \Gamma_{12}^+$	$\Gamma_v \times \Gamma_c \times \Gamma_{25}^+$
Γ_7^+	Γ_6^+	$\Gamma_2^+ + \Gamma_{25}^+$	$\Gamma_2^+ + \Gamma_{25}^+$	$\Gamma_2^- + \Gamma_{12}^- + \Gamma_{15}^- + 2\Gamma_{25}^-$	$\Gamma_{12}^+ + \Gamma_{15}^+ + \Gamma_{25}^+$	$\Gamma_1^+ + \Gamma_{12}^+ + 2\Gamma_{15}^+ + \Gamma_{25}^+$
Γ_8^+	Γ_6^+	$\Gamma_{12}^+ + \Gamma_{15}^+ + \Gamma_{25}^+$	$\Gamma_{12}^+ + \Gamma_{15}^+ + \Gamma_{25}^+$	$\Gamma_1^- + \Gamma_2^- + 2\Gamma_{12}^- + 3\Gamma_{15}^- + 3\Gamma_{25}^-$	$\Gamma_1^+ + \Gamma_2^+ + \Gamma_{12}^+ + 2\Gamma_{15}^+ + 2\Gamma_{25}^+$	$\Gamma_1^+ + \Gamma_2^+ + 2\Gamma_{12}^+ + 3\Gamma_{15}^+ + 3\Gamma_{25}^+$
Γ_7^+	Γ_8^-	$\Gamma_{12}^- + \Gamma_{15}^- + \Gamma_{25}^-$	$\Gamma_{12}^- + \Gamma_{15}^- + \Gamma_{25}^-$	$\Gamma_1^+ + \Gamma_2^+ + 2\Gamma_{12}^+ + 3\Gamma_{15}^+ + 3\Gamma_{25}^+$	$\Gamma_1^- + \Gamma_2^- + \Gamma_{12}^- + 2\Gamma_{15}^- + 2\Gamma_{25}^-$	$\Gamma_1^- + \Gamma_2^- + 2\Gamma_{12}^- + 3\Gamma_{15}^- + 3\Gamma_{25}^-$
Γ_8^+	Γ_8^-	$\Gamma_1^- + \Gamma_2^- + \Gamma_{12}^- + 2\Gamma_{15}^- + 2\Gamma_{25}^-$	$\Gamma_1^- + \Gamma_2^- + \Gamma_{12}^- + 2\Gamma_{15}^- + 2\Gamma_{25}^-$	$2\Gamma_1^+ + 2\Gamma_2^+ + 4\Gamma_{12}^+ + 6\Gamma_{15}^+ + 6\Gamma_{25}^+$	$\Gamma_1^- + \Gamma_2^- + 3\Gamma_{12}^- + 4\Gamma_{15}^- + 4\Gamma_{25}^-$	$2\Gamma_1^- + 2\Gamma_2^- + 4\Gamma_{12}^- + 6\Gamma_{15}^- + 6\Gamma_{25}^-$

Tableau II-4.

Symétrie des transitions excitoniques dans Cu_2O.

pour les raies S, Γ_{12}^{+} et Γ_{25}^{+} pour les raies D) ou dans l'approximation dipolaire magnétique (Γ_{15}^{+} pour les raies D).

iii) les séries bleue et violette correspondent à des transitions de première classe vers des états S, la symétrie globale de ces niveaux excitoniques étant :

$$\Gamma_{12}^{-} + \Gamma_{15}^{-} + \Gamma_{25}^{-} \qquad \text{pour la série bleue}$$

$$\Gamma_{1}^{-} + \Gamma_{2}^{-} + \Gamma_{12}^{-} + 2\Gamma_{15}^{-} + 2\Gamma_{25}^{-} \qquad \text{pour la série violette}$$

Dans l'ultra-violet, les spectres d'absorption et de réflexion, étudiés par Brahms et Nikitine[53], présentent de nombreuses singularités. Certaines de ces singularités ont été attribuées à des transitions excitoniques de plus grande énergie, en raison de leur comportement en fonction de la température.

1.3 Effets du champ électrique

Les effets du champ électrique sur les transitions excitoniques de deuxième classe (séries jaune et verte de Cu_2O), ainsi que sur les transitions quadrupolaires électriques et dipolaire magnétique 1S des séries jaune et verte, ont déjà été étudiés en détail[45], et Haken[30] a expliqué par une théorie de perturbation la plupart des phénomènes observés. En particulier, Haken a montré que, le champ électrique étant une perturbation impaire, peut hybrider des états de parité différente. Ainsi, dans la série jaune de Cu_2O, les états excitoniques P, impairs, peuvent se mélanger avec les états excitoniques S et D, pairs. Les fonctions d'onde non perturbées ϕ^0_{nS} et ϕ^0_{nD} vont alors acquérir, sous l'effet du champ électrique, un caractère partiel P. Les nouvelles fonctions d'onde vont donc s'écrire :

$$\psi_{nS} = \phi^0_{nS} + \alpha\phi^0_{nP}$$

$$\psi_{nD} = \phi^0_{nD} + \alpha\phi^0_{nP}$$

où α est une constante qui traduit l'hybridation avec le niveau considéré. De ce fait, les raies nS et nD, dont la dégénérescence

est déjà levée à champ nul à cause du potentiel non exactement coulombien, vont apparaître dans le spectre perturbé, alors qu'elles sont interdites en l'absence de champ. Enfin, ces raies nS et nD se renforcent avec le champ électrique au détriment des raies principales nP dont l'intensité diminue.

Nous nous limiterons donc à l'étude de l'effet du champ électrique sur les transitions excitoniques de première classe (séries bleue et violette), et, en particulier, à l'étude des effets d'anisotropie.

Le champ électrique appliqué détruit la symétrie de translation du cristal et, par conséquent, abaisse la symétrie du cristal. Le champ électrique, appliqué suivant les axes principaux d'un échantillon orienté de Cu_2O, conserve différents éléments de symétrie qui constituent un sous-groupe du groupe ponctuel O_h. Afin de déterminer les opérations de symétrie qui restent invariantes sous l'effet du champ électrique, il suffit d'appliquer chacune des quarante-huit opérations de symétrie au vecteur $\vec{r}$ (puisque l'Hamiltonien de la perturbation électrique s'écrit $H' = - e\vec{E}.\vec{r}$). Il suffit ensuite de déterminer quelles opérations de symétrie conservent respectivement z , $x + y$, $x + y + z$, selon que le champ est dirigé suivant les axes C_4 (001), C_2 (110) ou C_3 (111). Ces différentes opérations effectuées, on obtient les éléments invariants suivants :

- $\vec{E}$ // 001 : E, C_4^2, $2C_4$, $2IC_4^2$ et $2IC_2$, opérations qui constituent le sous-groupe C_{4v}
- $\vec{E}$ // 110 : E, C_2, IC_2 et IC_4^2, opérations qui constituent le sous-groupe C_{2v}
- $\vec{E}$ // 111 : E, $2C_3$ et $3IC_2$, opérations qui constituent le sous-groupe C_{3v}.

Les tables de caractères de ces trois sous-groupes sont données dans les tableaux II-5, -6 et -7. Dans chaque sous-groupe, certaines des représentations irréductibles bi- ou tri-dimensionnelles du groupe O_h deviennent réductibles. Chaque table de caractères est complétée par la liste des représentations de O_h, expri-

C_{4v}	E	C_4^2	$2C_4$	$2IC_4^2$	$2IC_2$
A_1	1	1	1	1	1
B_1	1	1	-1	1	-1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_2	1	1	-1	-1	1
E	2	-2	0	0	0

$\Gamma_1^+ \longrightarrow A_1$ $\qquad$ $\Gamma_1^- \longrightarrow A_2$

$\Gamma_2^+ \longrightarrow B_1$ $\qquad$ $\Gamma_2^- \longrightarrow B_2$

$\Gamma_{12}^+ \longrightarrow A_1 + B_1$ $\qquad$ $\Gamma_{12}^- \longrightarrow A_2 + B_2$

$\Gamma_{15}^+ \longrightarrow A_2 + E$ $\qquad$ $\Gamma_{15}^- \longrightarrow A_1 + E$

$\Gamma_{25}^+ \longrightarrow B_2 + E$ $\qquad$ $\Gamma_{25}^- \longrightarrow B_1 + E$

Tableau II-5.

Table des caractères du sous-groupe C_{4v} et réduction des représentations de O_h.

C_{2v}	E	C_2	IC_4^2	IC_2
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_2	1	-1	-1	1
B_1	1	-1	1	-1

$\Gamma_1^+ \longrightarrow A_1$
$\Gamma_2^+ \longrightarrow B_1$
$\Gamma_{12}^+ \longrightarrow A_1 + B_1$
$\Gamma_{15}^+ \longrightarrow B_2 + A_2 + B_1$
$\Gamma_{25}^+ \longrightarrow A_1 + B_2 + A_2$

$\Gamma_1^- \longrightarrow A_2$
$\Gamma_2^- \longrightarrow B_2$
$\Gamma_{12}^- \longrightarrow A_2 + B_2$
$\Gamma_{15}^- \longrightarrow A_1 + B_2 + B_1$
$\Gamma_{25}^- \longrightarrow A_1 + A_2 + B_1$

Tableau II-6.

Table des caractères du sous-groupe C_{2v} et réduction des représentations de O_h.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3IC_2$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

$\Gamma_1^+ \longrightarrow A_1$ $\qquad$ $\Gamma_1^- \longrightarrow A_2$

$\Gamma_2^+ \longrightarrow A_2$ $\qquad$ $\Gamma_2^- \longrightarrow A_1$

$\Gamma_{12}^+ \longrightarrow E$ $\qquad$ $\Gamma_{12}^- \longrightarrow E$

$\Gamma_{15}^+ \longrightarrow A_2 + E$ $\qquad$ $\Gamma_{15}^- \longrightarrow A_1 + E$

$\Gamma_{25}^+ \longrightarrow A_1 + E$ $\qquad$ $\Gamma_{25}^- \longrightarrow A_2 + E$

Tableau II-7.

Table des caractères du sous-groupe C_{3v} et réduction des représentations de O_h.

mées en fonction des représentations irréductibles des différents sous-groupes.

Dans une étude complète des effets de perturbations sur des cristaux de symétrie O_h, Moskalenko et Bobrysheva[54] ont déterminé par la théorie des groupes, les règles de sélection des transitions dipolaire électrique, quadrupolaires électriques et dipolaire magnétique, sous l'effet d'une pression, d'un champ magnétique ou d'un champ électrique. Les tableaux II-8, 9 et 10 donnent les résultats obtenus en fonction des directions respectives de la lumière et de la polarisation par rapport aux orientations du champ, appliqué suivant les trois axes principaux du cristal (C_4, C_3 et C_2).

Les raies excitoniques 1S des séries bleue et violette doivent se déplacer et s'élargir dans le champ électrique (fig. I.12 et I.14a). C'est l'effet Stark quadratique sur le mouvement relatif des excitons de Wannier. Mais cet effet ne peut expliquer une décomposition anisotrope de ce niveau car l'enveloppe S a une symétrie sphérique et donc, totalement isotrope.

Mais, le champ électrique peut également lever la dégénérescence des bandes qui participent à la formation des excitons[33]. Cet effet Stark sur les bandes peut alors se traduire par une décomposition ou un déplacement des niveaux excitoniques. Les raies excitoniques bleues et violettes sont attribuées à des transitions de première classe entre les bandes de valence Γ_7^+, Γ_8^+ et la bande de conduction Γ_6^-. Une décomposition de ces niveaux excitoniques peut donc provenir de la levée de dégénérescence des deux bandes de valence Γ_7^+, Γ_8^+ ou de la bande de conduction Γ_8^-. Or, le champ électrique ne peut pas lever la dégénérescence de spin de la bande Γ_7^+ (représentation bidimensionnelle uniquement à cause du spin), mais il peut lever la dégénérescence des bandes Γ_8^+ et Γ_8^- (représentations de dimension quatre, c'est-à-dire de dimension deux sans le spin). Si le champ électrique agissait sur les bandes de valence, on ne devrait observer un effet que sur les raies violettes. Par contre, si le champ électrique agit sur la bande de conduction Γ_8^-, on doit observer un effet aussi bien sur les raies bleues que sur les raies violettes, puisque cette bande de conduction est commune aux deux séries. C'est ce dernier effet sur la bande Γ_8^- qui doit être envisagé et qui est confirmé par le fait qu'un tel phénomène n'a pas été observé dans les séries excitoniques jaune et verte qui proviennent des mêmes bandes

Direction de propagation de la lumière	Polarisations	Dipole électrique	Quadrupole électrique	Dipole magnétique
$\vec{q}$ // 001	$\vec{\varepsilon}$ // 010 $\perp \vec{E}$ $\vec{\varepsilon}$ // 100 $\perp \vec{E}$	E	E	E
$\vec{q}$ // 100	$\vec{\varepsilon}$ // 001 // $\vec{E}$ $\vec{\varepsilon}$ // 010 $\perp \vec{E}$	A_1 E	E B_2	E A_2
$\vec{q}$ // $1\bar{1}0$	$\vec{\varepsilon}$ // 001 // $\vec{E}$ $\vec{\varepsilon}$ // 110 $\perp \vec{E}$	A_1 E	E B_1	E A_2

Tableau II-8.

Règles de sélection pour les transitions dipolaire électrique, quadrupolaires électriques et dipolaire magnétique pour $\vec{E}$ // C_4 (sous-groupe C_{4v}), d'après Moskalenko et coll.[54].

Direction de propagation de la lumière	Polarisations	Dipole électrique	Quadrupole électrique	Dipole magnétique
$\vec{q}$ // 111	$\vec{\varepsilon}$ // $11\bar{2}$ $\perp \vec{E}$ $\vec{\varepsilon}$ // $1\bar{1}0$ $\perp \vec{E}$	E	E	E
$\vec{q}$ // $1\bar{1}0$	$\vec{\varepsilon}$ // 111 // $\vec{E}$ $\vec{\varepsilon}$ // $11\bar{2}$ $\perp \vec{E}$	A_1 E	E E	E A_2

Tableau II-9.

Règles de sélection pour les transitions dipolaire électrique, quadrupolaires électriques et dipolaire magnétique pour $\vec{E}$ // C_3 (sous-groupe C_{3v}), d'après Moskalenko et coll.[54].

Direction de propagation de la lumière	Polarisations	Dipole électrique	Quadrupole électrique	Dipole magnétique
$\vec{q} \,//\, 110$	$\vec{\varepsilon} \,//\, 001 \perp \vec{E}$	B_1	B_1	B_1
	$\vec{\varepsilon} \,//\, 1\bar{1}0 \perp \vec{E}$	B_2	B_2	B_2
$\vec{q} \,//\, 1\bar{1}0$	$\vec{\varepsilon} \,//\, 110 \,//\, \vec{E}$	A_1	B_2	B_2
	$\vec{\varepsilon} \,//\, 001 \perp \vec{E}$	B_1	A_2	A_2
$\vec{q} \,//\, 001$	$\vec{\varepsilon} \,//\, 110 \,//\, \vec{E}$	A_1	B_1	B_1
	$\vec{\varepsilon} \,//\, 1\bar{1}0 \perp \vec{E}$	B_2	A_2	A_2

Tableau II-10.

Règles de sélection pour les transitions dipolaire électrique, quadrupolaires électriques et dipolaire magnétique pour $\vec{E} \,//\, C_2$ (sous-groupe C_{2v}), d'après Moskalenko et coll.[54].

de valence Γ_7^+ et Γ_8^+. Des effets semblables sur la bande de conduction Γ_8^- ont d'ailleurs été observés par Gross et coll.[55] en appliquant des pressions uniaxiales.

En examinant les décompositions de la représentation Γ_{12}^- (en négligeant le spin) dans les sous-groupes C_{4v}, C_{2v} et C_{3v} (tableaux II-5, 6 et 7), on obtient :

$$\vec{E} \,//\, C_4 : C_{4v} \quad \Gamma_{12}^- \longrightarrow A_2 + B_2$$

$$\vec{E} \,//\, C_2 : C_{2v} \quad \Gamma_{12}^- \longrightarrow A_2 + B_2$$

$$\vec{E} \,//\, C_3 : C_{3v} \quad \Gamma_{12}^- \longrightarrow E$$

Ces différentes décompositions indiquent que l'on devrait observer un dédoublement des raies bleues et violettes quand le champ électrique est dirigé suivant un axe C_4 ou C_2, et aucun effet quand le champ est dirigé suivant un axe C_3. Cette analyse de théorie des groupes permet de prévoir le dédoublement anisotrope de la bande Γ_{12}^- mais ne donne aucune indication sur la position et la polarisation ou l'intensité des différentes composantes. Un calcul simple de théorie des perturbations avec le champ électrique, analogue à celui de Gross[55] avec des pressions, peut être effectué pour obtenir plus de renseignements*.

En réalité, cet effet d'anisotropie ne peut s'expliquer par un effet du champ sur la seule bande Γ_{12}^- (le produit $\Gamma_{12}^- \cdot \Gamma_{15}^- = \Gamma_{15}^+ + \Gamma_{25}^+$ ne contient pas Γ_{12}^-, ce qui montre que le champ n'agit pas directement sur cet état Γ_{12}^-). Ceci implique aussi que cet effet du champ électrique n'est pas linéaire. Pour expliquer ce phénomène, il faut faire intervenir l'hybridation entre les fonctions d'onde des bandes Γ_{12}^- et Γ_{25}^+, sous l'action du champ électrique. Cette hybridation, qui existe puisque l'on trouve bien la représentation Γ_{25}^+ dans le produit $\Gamma_{12}^- \cdot \Gamma_{15}^-$, correspond à un effet quadratique du champ. Par contre, le champ électrique ne mélange pas les fonctions d'onde des bandes Γ_1^+ et Γ_{12}^- du groupe simple (la représentation Γ_1^+ n'apparaît pas dans le produit $\Gamma_{12}^- \cdot \Gamma_{15}^-$). Mais le champ électrique hybride quand même les fonctions d'onde de ces deux bandes dans le groupe double (Γ_6^+ et Γ_8^-) puisque le produit $\Gamma_8^- \cdot \Gamma_{15}^- = \Gamma_6^+ + \Gamma_7^+ + 2\Gamma_8^+$ contient bien la représentation Γ_6^+. Cet effet, quoique certainement

---

*Je remercie vivement le Dr. K. Cho pour les conseils qu'il a bien voulu me prodiguer pour effectuer ce calcul.

plus faible que le précédent, puisqu'il correspond à un ordre de perturbation supérieur, tenant compte du couplage spin-orbite, peut cependant être relativement important, car il fait intervenir deux bandes beaucoup plus rapprochées.

Pour déterminer l'énergie des sous-niveaux, il suffit de considérer le mélange des fonctions d'onde des bandes concernées dans le groupe simple, c'est-à-dire Γ_{12}^- et Γ_{25}^+. Cette énergie des sous-niveaux est obtenue en résolvant un déterminant séculaire dont les termes sont les éléments de matrice de la perturbation agissant sur les fonctions de base de ces deux bandes. Les fonctions de base ψ_1 et ψ_2 de la représentation Γ_{12}^- étant celles du tableau II-1, les fonctions de base ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 de la représentation Γ_{25}^+ doivent être des harmoniques sphériques d'ordre supérieur (pour que l'élément de matrice de perturbation ne soit pas nul, il faut que le degré des fonctions de base ne diffère que de un) :

$$\phi_1 = yz(6x^2 - y^2 - z^2) \qquad \psi_1 = xyz(2z^2 - x^2 - y^2)$$

$$\phi_2 = zx(6y^2 - z^2 - x^2) \qquad \psi_2 = (\sqrt{3})xyz(x^2 - y^2) \qquad \text{(II.1)}$$

$$\phi_3 = xy(6z^2 - x^2 - y^2)$$

Le calcul des éléments de matrice de la perturbation due au champ électrique donne :

$$\langle\phi_1|e\vec{E}.\vec{r}|\psi_1\rangle = lQ \qquad \langle\phi_1|e\vec{E}.\vec{r}|\psi_2\rangle = -(\sqrt{3})lQ$$

$$\langle\phi_2|e\vec{E}.\vec{r}|\psi_1\rangle = mQ \qquad \langle\phi_2|e\vec{E}.\vec{r}|\psi_2\rangle = (\sqrt{3})mQ \qquad \text{(II.2)}$$

$$\langle\phi_3|e\vec{E}.\vec{r}|\psi_1\rangle = -2nQ \qquad \langle\phi_3|e\vec{E}.\vec{r}|\psi_2\rangle = 0$$

où l, m, n sont les cosinus directeurs du champ électrique et Q représente la valeur absolue de l'élément de matrice de perturbation.

La matrice de perturbation s'écrit alors :

$$M = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & lQ & -(\sqrt{3})lQ \\ 0 & 0 & 0 & mQ & (\sqrt{3})mQ \\ 0 & 0 & 0 & -2nQ & 0 \\ lQ & mQ & -2nQ & \Delta & 0 \\ -(\sqrt{3})lQ & (\sqrt{3})mQ & 0 & 0 & \Delta \end{bmatrix} \qquad \text{(II.3)}$$

où Δ représente la séparation d'énergie entre les bandes Γ_{25}^{+} et Γ_{12}^{-} (l'origine des énergies est fixée au niveau de Γ_{25}^{+}).

La diagonalisation de cette matrice de perturbation (II.3) permet de calculer l'énergie des sous-niveaux en fonction du champ électrique. L'équation séculaire, dét (M - xI) = 0, s'écrit :

$$-x\left[x^2(\Delta-x)^2 + Q^2x(\Delta-x) + \frac{3}{4}Q^4(l^2m^2 + m^2n^2 + n^2l^2)\right] = 0 \qquad \text{(II.4)}$$

Les valeurs propres de la matrice (II.3), solutions de cette équation (II.4), suivant les différentes orientations du champ électrique ($\vec{E}$ //001, $\vec{E}$ // 110 et $\vec{E}$ // 111), sont indiquées dans le tableau II-11 en fonction de la quantité Q/Δ. A ces valeurs propres correspondent des vecteurs propres qui permettent de déterminer la position relative des deux sous-niveaux associés aux fonctions de base Ψ_1 et Ψ_2 de la représentation Γ_{12}^{-}.

Pour déterminer la polarisation et l'intensité relative des transitions vers ces sous-niveaux, il est nécessaire de considérer indépendamment les transitions bleue et violette. Nous avons effectué ce calcul pour la raie n = 1 bleue, en utilisant les fonctions de base des bandes de valence Γ_7^+ et de conduction Γ_8^- (c'est-à-dire les fonctions de base des représentations du groupe double). En tenant compte du spin, la bande Γ_8^- a pour fonctions de base :

$$|1'\rangle \quad |1\rangle \quad |2'\rangle \quad |2\rangle$$

où Ψ_1 et Ψ_2 sont les fonctions de base de la représentation Γ_{12}^{-}, définies par les expressions (II.1), α et β étant les fonctions de spin. Les fonctions de base de la représentation Γ_7^+ sont données en fonction de ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3, fonctions de base de la représentation Γ_{25}^{+} définies par les expressions (II.1), par :

$$\begin{aligned} \phi_{1/2} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left[(\phi_1 + i\phi_2)\beta + \phi_3\alpha\right] \\ \phi_{-1/2} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left[(\phi_1 - i\phi_2)\alpha - \phi_3\beta\right] \end{aligned} \qquad \text{(II.5)}$$

Les intensités des transitions entre les bandes de valence Γ_7^+ et de conduction Γ_8^- ont été calculées avec ces nouvelles fonctions de base et les résultats sont résumés dans le tableau II-11. Les schémas de décomposition et de polarisation de ce tableau II-11 sont

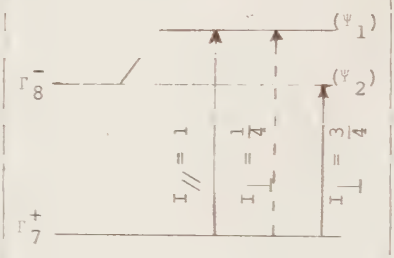
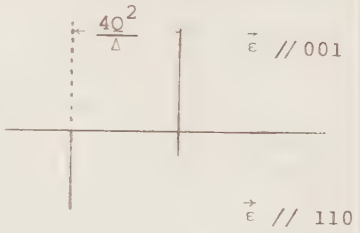
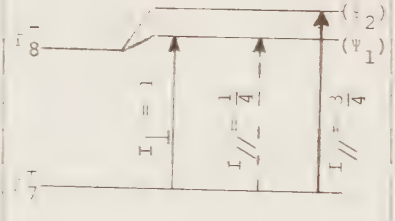
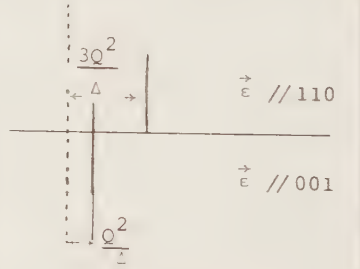
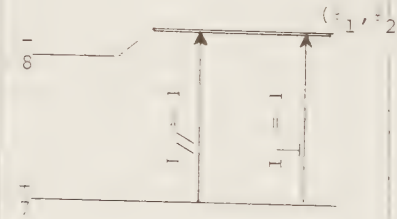
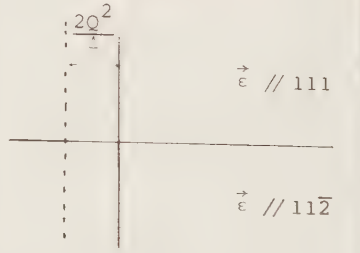
Direction du champ électrique	Décomposition et intensités des transitions (raie n = 1 bleue)	Schéma théorique de l'anisotropie de la raie n = 1 bleue
$\vec{E}$ // 001 l = m = 0 n = 1		
$\vec{E}$ // 110 $l = m = \frac{1}{\sqrt{2}}$ n = 0		
$\vec{E}$ // 111 $l = m = n = \frac{1}{\sqrt{3}}$		

Tableau II-11.

Décomposition de la bande Γ_{12}^- et intensités des transitions correspondantes, sous l'effet du champ électrique.

formellement identiques à ceux obtenus par Gross et coll.[55] en étudiant les effets de pressions uniaxiales. La différence essentielle entre les deux perturbations réside dans le fait que l'effet piézooptique sur la bande Γ_{12}^- est linéaire, alors que l'effet électrooptique est quadratique. On peut en déduire que l'anisotropie due au champ électrique sera plus faible qu'avec les pressions. Ce calcul de théorie des perturbations confirme les résultats de la théorie des groupes sur le dédoublement de la bande Γ_{12}^-, et fournit en outre des renseignements complémentaires sur la polarisation, les intensités et positions relatives des différentes composantes.

2. Chlorure cuivreux CuCl

2.1 Symétrie du cristal et structure de bandes

Le chlorure cuivreux CuCl appartient au système cubique du type blende. Les ions Cl^- forment un sous-réseau cubique à faces centrées, les ions Cu^+ constituant un sous-réseau identique, décalé du quart de la diagonale principale (fig. II.4). Chaque ion d'une espèce est ainsi entouré de quatre ions de l'autre espèce qui constituent un tétraèdre régulier. Le groupe de symétrie ponctuelle du cristal est le groupe T_d qui comprend vingt-quatre éléments de symétrie, groupés en cinq classes :

- E, l'opération identique
- $8C_3$, rotations de $\pm\frac{2\pi}{3}$ autour des quatre axes ternaires C_3
- $6S_4$, rotations de $\pm\frac{\pi}{2}$ autour des trois axes C_2 (passant par les centres de deux faces opposées, ce sont des axes C_4 du cube), suivies d'une réflexion par rapport à des plans perpendiculaires à ces axes
- $6\sigma_d$, réflexions par rapport aux plans diagonaux du cube
- $3C_2$, rotations de π autour des trois axes C_2 définis ci-dessus.

Ce groupe T_d est caractérisé par l'absence de l'opération inversion, la maille élémentaire du cristal ne possédant pas de centre de symétrie. Cette absence de centre d'inversion se traduit par des représentations irréductibles qui n'ont pas de parité définie. Le tableau II-12 donne la table de caractères des représentations des groupes simple et double, ainsi que les fonctions de base des représentations du groupe simple, selon les notations de Bouckaert et coll. (voir note p.39).

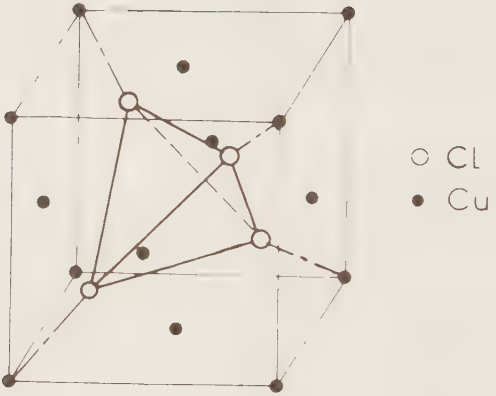


Figure II.4 - Représentation de la maille élémentaire de CuCl.

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	Fonctions de base
Γ_1	1	1	1	1	1	1 ou xyz
Γ_2	1	1	1	-1	-1	
Γ_{12}	2	-1	2	0	0	$3z^2 - r^2; x^2 - y^2$
Γ_{15}	3	0	-1	1	-1	
Γ_{25}	3	0	-1	-1	1	x,y,z

	E	$\bar{E}$	$8C_3$	$8\bar{C}_3$	$6C_2, \bar{C}_2$	$6S_4$	$6\bar{S}_4$	$12\sigma_d, \bar{\sigma}_d$
Γ_6	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
Γ_7	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
Γ_8	4	-4	-1	1	0	0	0	0

Tableau II-12.

Table de caractères et fonctions de base du groupe simple T_d et table de caractères des représentations nouvelles du groupe double T_d.

Song[56] a calculé la structure de bandes de CuCl en utilisant la méthode des liaisons fortes (LCAO) pour les bandes de valence et la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) pour les bandes de conduction. La figure II.5 représente cette structure de bandes où l'on ne tient pas compte du couplage spin-orbite. Au centre de la zone de Brillouin, la bande de conduction la plus basse Γ_1, de symétrie S, provient d'un mélange d'orbitales 4s du chlore et 4s du cuivre. La bande de valence la plus élevée Γ_{15}, de symétrie P, est due principalement à des orbitales 3d du cuivre. L'introduction du couplage spin-orbite dédouble la bande de valence supérieure. Les bandes de conduction Γ_1 et de valence Γ_{15} deviennent en effet :

$$\Gamma_1 \cdot D_{1/2} = \Gamma_6$$
$$\Gamma_{15} \cdot D_{1/2} = \Gamma_7 + \Gamma_8$$

2.2 Transitions excitoniques

Les séries excitoniques fine et diffuse[57,58,59] sont des transitions de première classe associées aux transitions bande à bande $\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_6$ et $\Gamma_8 \longrightarrow \Gamma_6$, respectivement. Les symétries globales des niveaux excitoniques des séries fine et diffuse sont :

$$\Gamma_7 \cdot \Gamma_6 \cdot \Gamma_1 = \Gamma_2 + \Gamma_{25} \qquad \text{pour la série fine}$$

$$\Gamma_8 \cdot \Gamma_6 \cdot \Gamma_1 = \Gamma_{12} + \Gamma_{15} + \Gamma_{25} \qquad \text{pour la série diffuse}$$

Sachant que dans le groupe T_d, l'opérateur dipolaire électrique se transforme suivant la représentation Γ_{25} (contrairement au cas du groupe O_h où le vecteur $\vec{r}$ se transforme suivant la représentation Γ_{15}^-), ces relations montrent que les transitions excitoniques vers des états S sont permises dans l'approximation dipolaire électrique. Ceci explique l'observation des deux séries excitoniques de première classe qui proviennent de la séparation, par le couplage spin-orbite, de la bande de valence supérieure Γ_{15}.

Remarquons aussi que, du fait de l'absence de centre d'inversion dans CuCl, les transitions excitoniques de deuxième classe vers des états P sont également permises :

$$\Gamma_7 \cdot \Gamma_6 \cdot \Gamma_{25} = \Gamma_1 + \Gamma_{12} + 2\Gamma_{15} + \Gamma_{25}$$

$$\Gamma_8 \cdot \Gamma_6 \cdot \Gamma_{25} = \Gamma_1 + \Gamma_2 + 2\Gamma_{12} + 3\Gamma_{15} + 3\Gamma_{25}$$

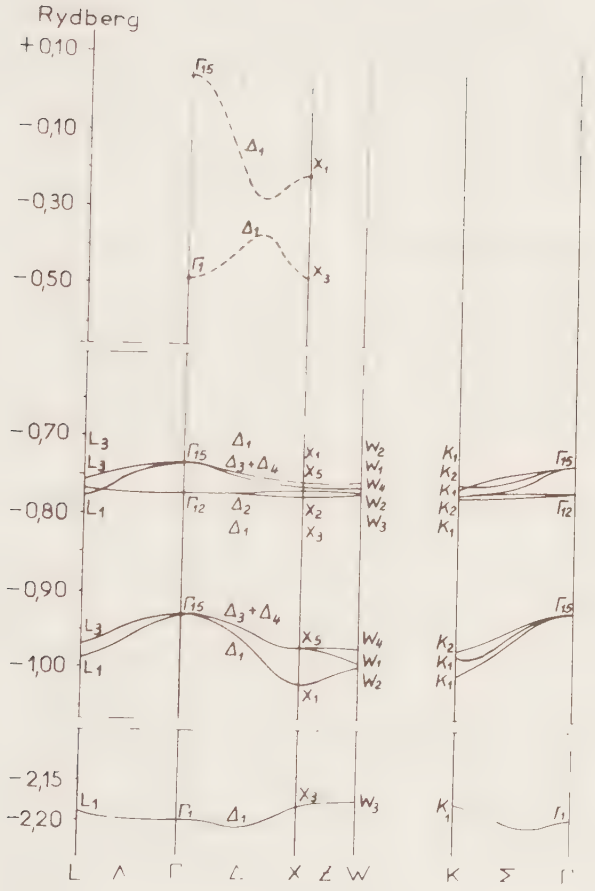


Figure II.5 - Structure de bandes de CuCl d'après K.S. Song[56].

alors que, pour un cristal possédant un centre d'inversion, si les transitions de première classe sont permises, les transitions de deuxième classe sont interdites, et inversement. Mais, il est évident que l'intensité des transitions de deuxième classe étant de l'ordre de mille fois plus petite que celle des transitions de première classe, les niveaux excitoniques P sont très difficilement observables dans le spectre de première classe.

2.3 Effets du champ électrique

L'absence de centre de symétrie dans le réseau du chlorure cuivreux influence fortement le comportement du cristal dans un champ électrique. En particulier, un effet électrooptique linéaire est prévisible dans ce cas. L'effet Stark quadratique sur le mouvement relatif de l'exciton doit se manifester en même temps.

2.3.1 Théorie de l'électrobiréfringence linéaire ou effet Pockels

L'effet électrooptique linéaire des cristaux ne possédant pas de centre d'inversion a été étudié en premier par Pockels[60]. Ce problème a connu un nouveau développement il y a peu de temps, lorsque cet effet Pockels a été utilisé pour construire des modulateurs de lumière servant à déclencher un laser. Des calculs théoriques sur les cristaux du type blende tels que ZnS et CuCl ont été effectués, en particulier par Namba[61] et Sterzer et coll.[62], mais ces travaux se limitent à la région de transparence du cristal où, seul l'indice réel n intervient. L'étude de l'effet électrooptique linéaire au voisinage des raies excitoniques est évidemment plus complexe puisque l'on ne peut négliger l'effet du champ sur l'indice d'absorption k. D'autre part, Mohler[63], en considérant le tenseur diélectrique complexe $\{\varepsilon\}$, a obtenu une relation générale donnant le rapport $\frac{\Delta R}{R}$ en fonction des directions respectives du champ électrique et de la polarisation. Cependant, nous indiquerons quand même les résultats obtenus sur la variation d'indice, car ils expliquent les effets d'anisotropie et l'interprétation physique est plus directe.

La théorie de l'électrobiréfringence linéaire est basée sur l'étude de la déformation de l'ellipsoïde des indices quand le champ électrique est appliqué suivant les différents axes de symétrie du cristal. En l'absence de champ, le cristal de CuCl, cubique,

est complètement isotrope et l'ellipsoïde des indices est alors une sphère dont l'équation s'écrit :

$$\frac{x^2 + y^2 + z^2}{n_0^2} = 1 \qquad \text{(II.6)}$$

Si on applique un champ, l'équation (II.6) devient :

$$\frac{x^2 + y^2 + z^2}{n_0^2} + 2r_{41}(yzE_x + zxE_y + xyE_z) = 1 \qquad \text{(II.7)}$$

où E_x, E_y et E_z sont les composantes du champ électrique suivant les directions des trois axes cristallographiques et r_{41} est le coefficient électrooptique du cristal. Par une transformation de coordonnées (ellipsoïde ramené à ses axes principaux), cette équation devient :

$$\frac{x'^2}{n'^2_x} + \frac{y'^2}{n'^2_y} + \frac{z'^2}{n'^2_z} = 1 \qquad \text{(II.8)}$$

Cette transformation de coordonnées est obtenue en diagonalisant la matrice associée à l'équation (II.7) :

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{n_0^2} & r_{41}E_z & r_{41}E_y \\ r_{41}E_z & \frac{1}{n_0^2} & r_{41}E_x \\ r_{41}E_y & r_{41}E_x & \frac{1}{n_0^2} \end{pmatrix} \qquad \text{(II.9)}$$

La diagonalisation de cette matrice (II.9) fournit deux résultats :

- les vecteurs propres déterminent les directions des axes principaux de l'ellipsoïde
- les valeurs propres, qui sont les longueurs des axes principaux, déterminent les valeurs des indices sur ces axes.

Les résultats obtenus quand le champ est dirigé suivant les axes 001, 110 ou 111 sont représentés sur la figure II.6. Cette figure montre que, si la lumière est dirigée suivant l'axe $1\bar{1}0$, dans les trois orientations du champ, nous obtiendrons des variations

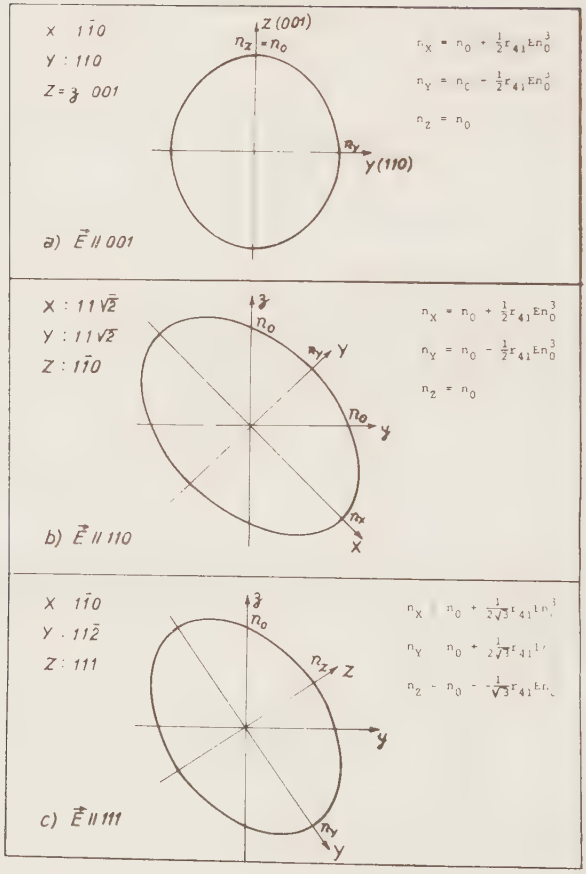


Figure II.6 - Ellipsoïdes des indices pour différentes orientations du champ électrique.

d'indice lorsque la polarisation est dirigée suivant les axes principaux des ellipsoïdes. On peut obtenir le comportement de la quantité $\Delta n = n_i - n_0$, en fonction des directions du champ et de la polarisation, en reprenant l'équation (II.7) de l'ellipsoïde des indices sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} x & y & z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{n_0^2} & r_{41}nE & r_{41}mE \\ r_{41}nE & \frac{1}{n_0^2} & r_{41}lE \\ r_{41}mE & r_{41}lE & \frac{1}{n_0^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = 1 \qquad \text{(II.10)}$$

où l, m et n sont les cosinus directeurs du champ électrique. On définit la droite "polarisation" :

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \rho \begin{bmatrix} l' \\ m' \\ n' \end{bmatrix} \qquad \text{(II.11)}$$

où l', m' et n' sont les cosinus directeurs du vecteur polarisation. Les points d'intersection de l'ellipsoïde des indices avec cette droite sont déterminés par l'équation :

$$\rho^2 \begin{bmatrix} l' & m' & n' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{n_0^2} & r_{41}nE & r_{41}mE \\ r_{41}nE & \frac{1}{n_0^2} & r_{41}lE \\ r_{41}mE & r_{41}lE & \frac{1}{n_0^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l' \\ m' \\ n' \end{bmatrix} = 1 \qquad \text{(II.12)}$$

ce qui s'écrit encore :

$$\rho^2 \left[\frac{1}{n_0^2} + 2r_{41}E\,(lm'n' + ml'n' + nl'm') \right] = 1 \qquad \text{(II.13)}$$

d'où la solution en considérant que ρ reste très voisin de n_0 :

$$\Delta n = \rho - n_0 \simeq - r_{41} n_0^3 (lm'n' + ml'n' + nl'm') |\vec{E}| \qquad \text{(II.14)}$$

Le tableau II-13 donne les variations d'indice pour les différentes orientations possibles du champ électrique et de la polarisation, la lumière étant toujours dirigée suivant l'axe $1\bar{1}0$. Rappelons que cette théorie n'est entièrement valable que dans la région du spectre où le cristal est transparent. Au voisinage des transitions excitoniques, il faut également tenir compte de l'indice d'absorption. Cependant, cette théorie peut être considérée comme qualitativement valable, puisque dans le cas de cristaux cubiques, les axes principaux des ellipsoïdes des indices et d'absorption coïncident[64].

2.3.2 Théorie généralisée de l'effet électrooptique sur le tenseur diélectrique complexe

En considérant le tenseur diélectrique complexe $\{\varepsilon\}$ qui décrit les propriétés optiques, Mohler[63] a étudié la variation $\{\Delta\varepsilon\}$ de ce tenseur en présence du champ électrique dans le cas de CuCl. Pour CuCl, de symétrie T_d, le tenseur $\{\varepsilon\}$ se réduit à un scalaire à champ nul, mais en présence de champ, on obtient un tenseur $\{\Delta\varepsilon\}$ de la forme :

$$\Delta\varepsilon(\nu,\vec{E}) = l_5(\nu)\begin{bmatrix} 0 & n & m \\ n & 0 & l \\ m & l & 0 \end{bmatrix}\dot{E} + q_1(\nu)\begin{bmatrix} \frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3} \end{bmatrix}E^2 +$$

$$q_3(\nu)\begin{bmatrix} l^2-\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & m^2-\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & n^2-\frac{1}{3} \end{bmatrix}E^2 + q_5(\nu)\begin{bmatrix} 0 & lm & ln \\ lm & 0 & mn \\ ln & mn & 0 \end{bmatrix}E^2$$

(II.15)

où l_5, q_1, q_3 et q_5 sont des coefficients électrooptiques complexes linéaire (l) et quadratiques (q), l, m et n sont les cosinus directeurs du champ électrique par rapport aux axes cristallographiques du cristal. Or, la détermination des coefficients l_5, q_1, q_3 et q_5 à partir des spectres de réflexion et d'électroréflexion, à l'aide des relations de Kramers-Kronig et des formules de Fresnel, montre que les coefficients d'anisotropie quadratiques q_3 et q_5 sont nuls.

Direction du champ	Polarisations	lm'n' + ml'n' + nl'm'	Δn	$\frac{\Delta R}{R}$
$\vec{E}$ // 001 l = m = 0 n = 1	$\vec{\varepsilon}$// 001 : l'=m' =0; n'=1	0	0	0
	$\vec{\varepsilon}$// 110 : $l'=m'=\frac{1}{\sqrt{2}}$; n'=0	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2} r_{41} n_0^3 \lvert\vec{E}\rvert$	$L_5 \lvert\vec{E}\rvert$
$\vec{E}$ // 110 $l = m = \frac{1}{\sqrt{2}}$ n = 0	$\vec{\varepsilon}$// $11\sqrt{2}$: $l'=m'=\frac{1}{2}$; $n'=\frac{\sqrt{2}}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2} r_{41} n_0^3 \lvert\vec{E}\rvert$	$L_5 \lvert\vec{E}\rvert$
	$\vec{\varepsilon}$// $11\overline{\sqrt{2}}$: $l'=m'=\frac{1}{2}$; $n'=-\frac{\sqrt{2}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} r_{41} n_0^3 \lvert\vec{E}\rvert$	$L_5 \lvert\vec{E}\rvert$
	$\vec{\varepsilon}$// 001 ; l'=m'= 0; n'= 1	0	0	0
	$\vec{\varepsilon}$// 110 ; $l'=m'=\frac{1}{\sqrt{2}}$; n'= 0	0	0	0
$\vec{E}$ // 111 $l = m = n = \frac{1}{\sqrt{3}}$	$\vec{\varepsilon}$// 111 : $l'=m'=n'=\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} r_{41} n_0^3 \lvert\vec{E}\rvert$	$\frac{1}{\sqrt{3}} L_5 \lvert\vec{E}\rvert$
	$\vec{\varepsilon}$// $11\overline{2}$: $l'=m'=\frac{1}{\sqrt{6}}$; $n'=-\frac{2}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$\frac{1}{2\sqrt{3}} r_{41} n_0^3 \lvert\vec{E}\rvert$	$-\frac{1}{2\sqrt{3}} L_5 \lvert\vec{E}\rvert$
	$\vec{\varepsilon}$// 001 : l'=m'= 0; n'= 1	0	0	0
	$\vec{\varepsilon}$// 110 : $l'=m'=\frac{1}{\sqrt{2}}$; n'= 0	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{3}} r_{41} n_0^3 \lvert\vec{E}\rvert$	$\frac{1}{2\sqrt{3}} L_5 \lvert\vec{E}\rvert$

Tableau II-13.

Electrobiréfringence linéaire et variation de $\frac{\Delta R}{R}$ en fonction de l'orientation du champ électrique et de la polarisation (lumière dirigée suivant un axe $1\bar{1}0$).

La relation (II.15) s'écrit donc :

$$\Delta\varepsilon\,(\nu,\vec{E}) = l_5(\nu)\begin{bmatrix} 0 & n & m \\ n & 0 & l \\ m & l & 0 \end{bmatrix}\vec{E} + q_1(\nu)\begin{bmatrix} \frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3} \end{bmatrix}E^2 \qquad \text{(II.16)}$$

Les effets linéaire et quadratique seront donc nettement différenciés par le fait que le premier dépendra de l'orientation du champ par rapport aux axes cristallins, alors que le second ne sera pas affecté. La dépendance angulaire de la quantité $\frac{\Delta R}{R}$ est obtenue par l'équation :

$$\frac{\Delta R}{R} = \begin{bmatrix} l' & m' & n' \end{bmatrix}\{\Delta\varepsilon\}\begin{bmatrix} l' \\ m' \\ n' \end{bmatrix} \qquad \text{(II.17)}$$

ce qui devient :

$$\frac{\Delta R}{R} = 2L_5(lm'n' + ml'n' + nl'm')|\vec{E}| + \frac{1}{3}Q_1E^2 \qquad \text{(II.18)}$$

où les coefficients L_5 et Q_1 sont reliés aux coefficients électro-optiques l_5 et q_1 par les relations de Kramers-Kronig. Le tableau II-13 résume le comportement anisotrope de la quantité $\frac{\Delta R}{R}$ pour les différentes orientations possibles du champ électrique et de la polarisation, quand la lumière est dirigée suivant un axe $1\bar{1}0$.

Les résultats du tableau II-13 pour la variation d'indice et pour la quantité $\frac{\Delta R}{R}$ sont équivalents, mais la théorie généralisée de Mohler donne des indications supplémentaires, en particulier, sur l'effet quadratique.

3. Iodure de plomb PbI_2

3.1 Symétrie du cristal et structure de bandes

L'iodure de plomb cristallise dans le système hexagonal. La maille élémentaire (fig. II.7) est constituée d'un ion plomb et de deux ions iode. Ce cristal uniaxe est caractérisé par sa structure lamellaire : les forces de Van der Waals qui lient les deux plans d'ions iode sont relativement faibles, ce qui explique le clivage facile dans la direction perpendiculaire à l'axe sénaire c.

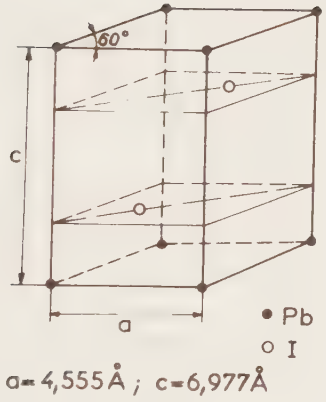


Figure II.7 - Représentation de la maille élémentaire de 2H-PbI_2.

L'existence de plusieurs polytypes a été établie par Mitchell[65]. Le polytype normal 2H-PbI_2 (fig. II.7) est celui qui se forme le plus fréquemment, suivi des polytypes 4H-, 6H-, 6R- et 12R-PbI_2 et d'autres beaucoup plus rares. Ces polytypes correspondent à des empilements différents des ions iode dans la direction de l'axe c.

Le réseau de PbI_2, isomorphe de celui de l'iodure de cadmium, appartient au groupe de symétrie ponctuelle D_{3d} dont les douze éléments de symétrie, groupés en six classes, sont :

- E, l'opération identique
- $2C_3$, rotations de $\pm\frac{2\pi}{3}$ autour de l'axe sénaire c
- $3C_2'$, rotations de π autour des trois axes C_2
- I, l'inversion par rapport au centre de symétrie
- $2S_6 = 2IC_3$, réflexions par rapport au plan perpendiculaire à l'axe c
- $3\sigma_d = 3IC_2'$, réflexions par rapport aux plans perpendiculaires aux axes C_2' et contenant l'axe c.

La table de caractères des représentations des groupes simple et double est donnée dans le tableau II-14, ainsi que les fonctions de base des représentations du groupe simple (notations de Koster et coll., voir note p. 39). Les représentations du groupe double Γ_5 et Γ_6 sont dégénérées par le renversement du temps.

La structure de bandes de 2H-PbI_2 a été calculée récemment par Doni et coll.[66]. Ce calcul, effectué par la méthode des liaisons fortes, est encore incomplet puisque, seules, les bandes au voisinage du bord fondamental ont été entièrement traitées. La figure II.8 donne le schéma des bandes sans tenir compte du couplage spin-orbite. Le fait marquant est que le bord d'absorption ne se situe pas au centre de la zone de Brillouin, mais à la limite de zone A. En tenant compte du couplage spin-orbite pour les deux bandes de valence et de conduction associées au bord fondamental, on obtient le schéma représenté sur la figure II.9. La bande de conduction Γ_3^- se dédouble en Γ_4^- et Γ_5^-, Γ_6^-. Nous noterons que la valeur calculée de l'énergie du bord fondamental entre les états A_4^+ et A_4^- est seulement de 1,7 eV, mais aucun ajustement avec les valeurs expérimentales n'a été tenté. L'interprétation des résultats expérimentaux à l'aide de cette structure de bandes sera examinée dans le paragraphe suivant.

	E	$2C_3$	$3C_2'$	I	$2S_6$	$3\sigma_d$	fonctions de base
Γ_1^+	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2^+	1	1	-1	1	1	-1	
Γ_3^+	2	-1	0	2	-1	0	
Γ_1^-	1	1	1	-1	-1	-1	
Γ_2^-	1	1	-1	-1	-1	1	z
Γ_3^-	2	-1	0	-2	1	0	(x - iy); -(x +iy)

	E	$\bar{E}$	$2C_3$	$2\overline{C_3}$	$3C_2'$	$3\overline{C_2'}$	I	$\bar{I}$	$2S_6$	$2\overline{S_6}$	$3\sigma_d$	$3\overline{\sigma_d}$
Γ_4^+	2	-2	1	-1	0	0	2	-2	1	-1	0	0
Γ_5^+	1	-1	-1	1	i	-i	1	-1	-1	1	i	-i
Γ_6^+	1	-1	-1	1	-i	i	1	-1	-1	1	-i	i
Γ_4^-	2	-2	1	-1	0	0	-2	2	-1	1	0	0
Γ_5^-	1	-1	-1	1	i	-i	-1	1	1	-1	-i	i
Γ_6^-	1	-1	-1	1	-i	i	-1	1	1	-1	i	-i

Tableau II-14.

Table de caractères et fonctions de base du groupe simple D_{3d} et table de caractères des représentations nouvelles du groupe double D_{3d}.

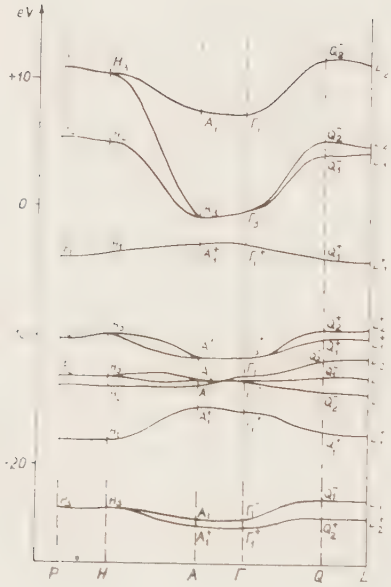


Figure II.8 - Structure de bandes de $2H\text{-}PbI_2$, d'après Doni et coll.[66]

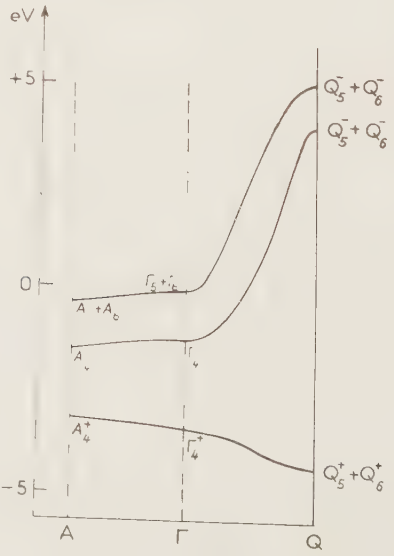


Figure II.9 - Effet du couplage spin-orbite sur les bandes de valence et de conduction associées au bord fondamental, d'après Doni et coll.[66].

3.2 Spectres optiques

Les spectres d'absorption ou de réflexion de PbI_2 sont assez complexes, au voisinage du bord fondamental et surtout, dans l'ultra-violet.

3.2.1 Excitons au voisinage du bord fondamental

Dans ce domaine d'énergie, la complexité des spectres de PbI_2 provient surtout du fait que les résultats expérimentaux de différents auteurs sont très rarement concordants quant au nombre et à la position des raies excitoniques[67]. Deux causes principales semblent être à l'origine de la grande dispersion des résultats expérimentaux : l'influence importante de la dilatation différente de l'échantillon et du support[68,69] et une variation de l'énergie des raies excitoniques pour différents polytypes[70,71]. Cependant, les dernières mesures de Gähwiller et Harbeke[70] et de Biellmann[72] sont plus reproductibles avec des échantillons de 2H-PbI_2.

Avant d'étudier la symétrie globale des transitions excitoniques au voisinage du bord fondamental, on doit remarquer dans le tableau II-14 que le vecteur $\vec{r}$ (opérateur dipolaire électrique) se transforme suivant les représentations Γ_2^- (fonction de base z correspondant à l'axe c) et Γ_3^- (fonctions de base x et y), ce qui traduit l'anisotropie de l'absorption dans PbI_2. En effet, la symétrie globale des transitions excitoniques au voisinage du bord fondamental est donnée par :

$$\Gamma_1^+ \cdot \Gamma_3^- \cdot \Gamma_1^+ = \Gamma_3^-$$

dans le groupe simple. La transition est donc permise dans l'approximation dipolaire électrique vers des états S, mais uniquement dans la polarisation $\vec{\varepsilon} \perp c$. Par contre, dans le groupe double, on obtient :

$$\Gamma_4^+ \cdot \Gamma_4^- \cdot \Gamma_1^+ = \Gamma_1^- + \Gamma_2^- + \Gamma_3^-$$

ceci montre que, dans le groupe double, la transition excitonique au voisinage du bord fondamental est permise dans l'approximation dipolaire électrique dans les deux polarisations $\vec{\varepsilon} // c$ et $\vec{\varepsilon} \perp c$.

Cependant, l'absorption doit être beaucoup plus faible dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // c, puisque la transition n'est permise que dans le groupe double, et non dans le groupe simple.

3.2.2 Spectres ultra-violets

Les spectres de réflexion de PbI_2 dans l'ultra-violet, étudiés principalement par Greenaway et coll.[73] et par Brahms[74], présentent un grand nombre de singularités, dont certaines ont été attribuées à des transitions excitoniques, en raison de leur forte variation en fonction de la température.

Sur la base du schéma des bandes des figures II.8 et 9, Doni[66] suggère l'interprétation suivante des premières structures observées :

- le bord d'absorption correspond à une transition entre les niveaux A_4^+ et A_4^-, la série excitonique fondamentale aux environs de 4 960Å est associée à ce point critique M_0; d'autre part, la transition $A_4^+ \longrightarrow A_4^-$ est permise dans les deux polarisations $\vec{\varepsilon}$ // c et $\vec{\varepsilon} \perp$ c, mais la transition dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // c n'est permise que dans le groupe double, d'où une absorption plus faible dans cette polarisation.

- la transition $\Gamma_4^+ \longrightarrow \Gamma_4^-$ est associée à un point critique M_1, cette transition est permise dans les deux polarisations $\vec{\varepsilon}$ // c et $\vec{\varepsilon} \perp$ c, mais la transition dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // c n'est permise que dans le groupe double. Cette transition est à l'origine du pic interbande observé au voisinage de 3 eV, mais ce pic ne peut être expliqué qu'en tenant compte de l'interaction entre différentes couches.

- la seconde transition excitonique observée à environ 3,3 eV est associée au point critique M_0 de plus grande énergie, lié à la transition entre les niveaux A_4^+ et $A_5^- + A_6^-$; la transition est permise pour $\vec{\varepsilon} \perp$ c, mais interdite dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // c .

- pour les énergies supérieures, ce schéma de bandes prévoit un autre point critique M_1 associé à la transition $\Gamma_4^+ \longrightarrow \Gamma_5^- + \Gamma_6^-$, mais il est difficile de le relier à une singularité donnée du spectre expérimental en raison de la structure complexe qui apparaît entre 3,6 et 4 eV. Dans ce domaine d'énergie, à partir de 3,6 eV,

une structure de bandes plus détaillée est nécessaire pour l'interprétation des spectres optiques de PbI_2.

3.3 Effets du champ électrique

Les effets du champ électrique sur les spectres optiques de PbI_2 ont été relativement peu étudiés jusqu'à présent[70,75,76] et aucune interprétation définitive n'a pu être proposée, en particulier, dans le domaine des grandes énergies. Nous tenterons d'analyser les résultats expérimentaux obtenus sur les raies excitoniques au voisinage du bord fondamental, en fonction des résultats théoriques exposés au chapitre I. D'autre part, une analyse qualitative des spectres d'électroabsorption et d'électroréflexion, étudiés en fonction de la température et du champ électrique, permet de suggérer ou de confirmer la nature excitonique ou interbande de différentes transitions de plus grande énergie.

CHAPITRE III

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Les mesures d'électroabsorption et d'électroréflexion aux basses températures sur Cu_2O, CuCl et PbI_2 nécessitent la mise au point et l'utilisation de diverses techniques. Dans ce chapitre, nous rappellerons le mode de préparation des cristaux étudiés, puis nous décrirons brièvement les techniques de basses températures assurant le refroidissement des échantillons, le montage optique réalisé et les différentes techniques de modulation utilisées.

1. Préparation des cristaux

Il est nécessaire de disposer de monocristaux orientés pour appliquer le champ électrique suivant les axes principaux du cristal et étudier les effets d'anisotropie produits par le champ. Les cristaux et monocristaux orientés de Cu_2O, CuCl et PbI_2 ont été fournis par le Service de Cristallogénèse du Laboratoire.

Les monocristaux de cuprite sont obtenus par recristallisation des grains, au cours du recuit d'un matériau polycristallin à gros cristallites[77,78]. Cette méthode permet d'obtenir des monocristaux de dimensions suffisantes pour pouvoir être taillés selon les axes cristallographiques principaux, c'est-à-dire pour être orientés. Des lames minces de cuprite, d'épaisseur inférieure à 100 microns, ont été obtenues par polissage de ces monocristaux épais. Les échantillons polis doivent être traités par une solution d'acide nitrique dilué ou par une solution d'acide sulfurique et d'eau oxygénée[45]. Cette attaque chimique est nécessaire pour supprimer les traces de polissage qui affectent considérablement les spectres d'absorption, et surtout de réflexion. Les surfaces polies ainsi traitées sont ensuite contrôlées au microscope.

Les monocristaux de CuCl sont obtenus par croissance en phase gazeuse, à partir du matériau polycristallin, préparé par fusion de zone[79,78]. Les gros monocristaux peuvent alors

être orientés comme précédemment. Les échantillons polis sont ensuite traités par une solution d'acide chlorhydrique.

Les monocristaux épais de PbI_2 sont préparés par fusion de zone sous vide. Ces cristaux ont des surfaces de clivage perpendiculaires à l'axe c. D'autre part, ces cristaux ne sont soumis à aucun polissage, ni traitement chimique. Les monocristaux très minces de PbI_2 sont, eux, préparés par évaporation très lente d'une solution saturée d'iodure de plomb. Ces cristaux minces (épaisseur inférieure à 1 000 Å) se présentent sous la forme de lamelles hexagonales, dont le plan est perpendiculaire à l'axe sénaire c.

2. Basses températures

Les mesures à 85°K et à 4,2°K ont été effectuées avec deux cryostats, un cryostat métallique simple (fig. III.1), construit au laboratoire et un cryostat double en pyrex, dont les appendices sont en silice fondue (fig. III.2).

Dans le cryostat métallique, le tube intérieur en acier inoxydable est prolongé par une queue en cuivre, munie de fenêtres optiques planes en silice fondue, et qui contient l'échantillon. Avec ce système, l'échantillon est refroidi, soit par l'azote liquide, soit par un gaz d'échange (azote gazeux), eux-mêmes refroidis par l'azote liquide du vase extérieur. Une seule amenée isolée pour la haute tension est nécessaire, la tige métallique sur laquelle est vissé le porte-échantillon est aussi utilisée comme masse. Dans le cas du refroidissement par gaz d'échange, la température des échantillons est de l'ordre de 85°K, cette température a été déterminée par la position de la raie 1S de la série jaune de Cu_2O (la position spectrale de cette raie est suffisamment sensible à la température pour donner une valeur assez précise de cette température).

Dans le cryostat double en pyrex et silice fondue, l'échantillon est immergé dans l'hélium liquide. Les fils d'amenée de la haute tension, en acier, sont de petit diamètre (0,2mm) pour limiter au maximum les pertes par conduction.

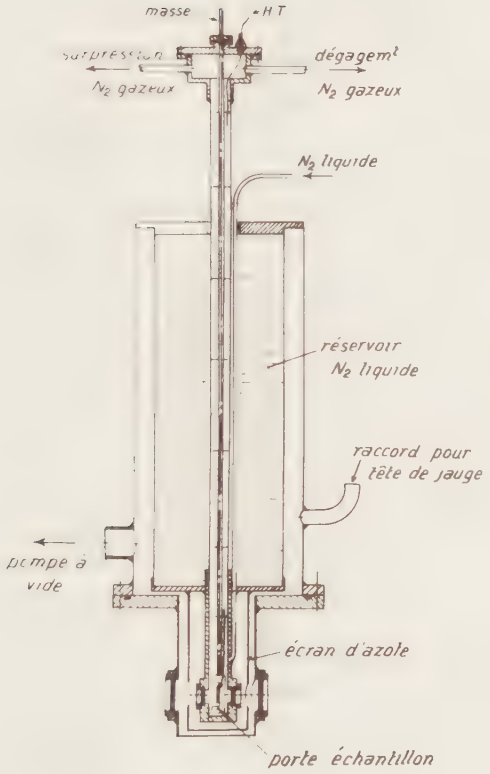


Figure III.1 - Cryostat métallique à azote liquide ou à conduction gazeuse.

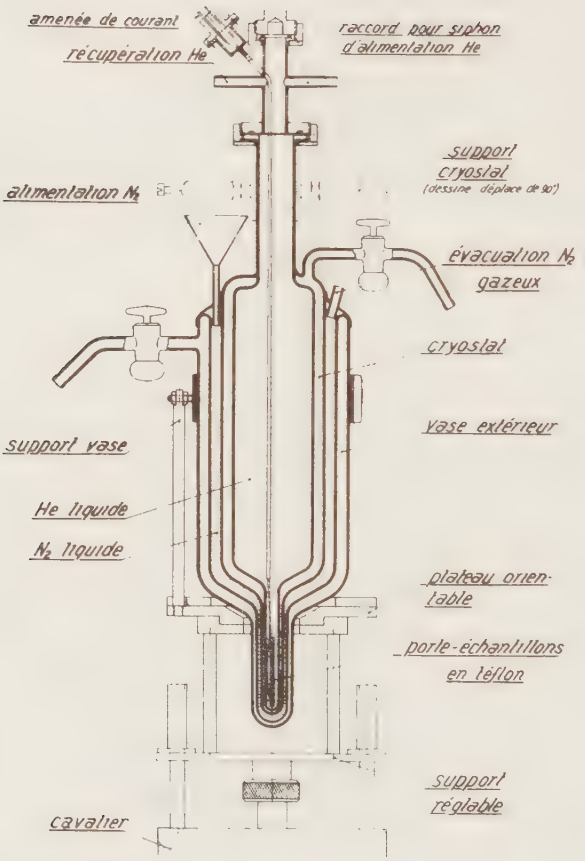


Figure III.2 - Cryostat double pour l'hélium liquide.

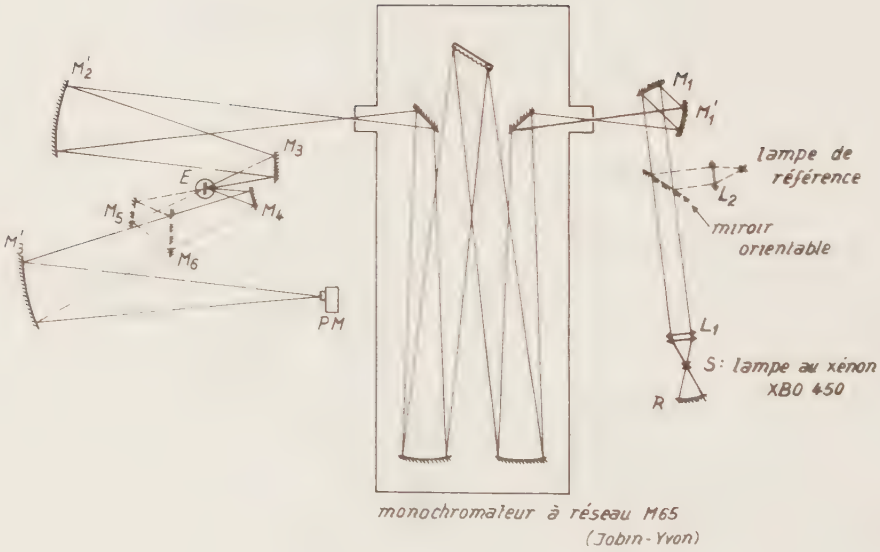


Figure III.3 - Schéma du montage optique.

3. Montage optique

Un nouveau montage pour l'étude des spectres d'électro-absorption et d'électroréflexion, dans le visible et l'ultra-violet, a été réalisé, de façon à obtenir le maximum d'intensité lumineuse I dans le domaine spectral 2000 - 6000 Å (ceci pour que le rapport signal sur bruit, proportionnel à $I^{1/2}$ soit le plus grand possible). Pour celà, nous utilisons une source lumineuse assez intense (lampe à arc dans le xénon haute pression XBO-450Watts) avec enveloppe en suprasil. Pour réduire au maximum les instabilités de l'arc, instabilités qui provoquent des fluctuations lumineuses importantes, nous utilisons une alimentation stabilisée en courant à mieux que 1%. Toujours pour disposer du maximum d'intensité lumineuse possible, nous avons choisi un monochromateur très ouvert (f/4,5). Le schéma du montage optique est représenté sur la figure III.3 . Nous décrirons brièvement les trois parties du montage : monochromateur, optique d'entrée et optique de sortie.

3.1 Monochromateur

Nous utilisons un monochromateur à réseau plan, modèle M-65 de Jobin-Yvon. Ce monochromateur, de type Czerny-Turner, est équipé de deux miroirs concaves de 650 mm de distance focale. Nous disposons de deux réseaux interchangeables, le premier, de 1830 traits par millimètre, est blazé à 5000 Å, le second, de 1220 traits par millimètre, est blazé à 2500 Å. Avec ces réseaux, la dispersion est respectivement de 8 et 12 Å/mm, dans le premier ordre. Les réseaux, préalablement réglés, sont facilement interchangeables et leur montage point-trait-plan ne nécessite ni réglage, ni calibration supplémentaires.

La bande passante du monochromateur a été contrôlée en mesurant la largeur de plusieurs raies d'émission (en particulier, les raies 6074 Å du néon et 5760 Å du mercure). Les valeurs obtenues sont respectivement 0,15 et 0,2 Å, avec les réseaux de 1830 et 1220 traits par millimètre, dans le premier ordre. Le taux de lumière parasite a été évalué à l'aide de la raie 6328 Å d'un laser hélium-néon, ce taux de lumière diffuse est de l'ordre de 10^{-5} à 10 Å de la raie centrale.

3.2 Optique d'entrée

Pour permettre l'installation ultérieure d'autres sources lumineuses que la lampe à arc XBO, sans enlever cette lampe habituellement utilisée, nous avons résolu de rendre le faisceau parallèle et de le focaliser seulement au niveau de la fente d'entrée du monochromateur, à l'aide d'un miroir concave. D'autre part, pour collecter le plus possible de la lumière émise par la lampe, nous devions prendre un dispositif très ouvert et assez proche de la source. Nous avons tenté de placer la lampe dans le plan focal d'un miroir concave ouvert à f/1,25, mais nous avons dû renoncer à cette solution en raison des fortes aberrations chromatiques et géométriques subies par le faisceau. Il fallait donc utiliser une lentille en suprasil (silice fondue de qualité supérieure, pour une meilleure transmission dans l'ultra-violet). Pour éviter des aberrations importantes avec une seule lentille de grande ouverture, nous avons calculé les paramètres de deux ménisques associés. Ces deux ménisques convergents, ouverts à f/2,5, de distances focales 9 et 10 cm et écartés de un centimètre, sont équivalents à une seule lentille, de distance focale 5 cm, mais d'ouverture f/1,25.

D'autre part, la lampe est au centre d'un miroir réflecteur R qui refocalise sur l'arc une partie de la lumière émise vers l'arrière. Le faisceau parallèle est renvoyé par un miroir plan M_2 sur un miroir sphérique M_1', d'ouverture f/4, qui focalise le faisceau sur la fente d'entrée du monochromateur. L'image du cratère ainsi obtenue sur la fente d'entrée est agrandie d'un facteur de trois, en raison des distances focales respectives du doublet et du miroir concave. Ce grandissement permet éventuellement de sélectionner une plage où l'arc est plus stable.

Un miroir amovible M_1 permet de couper le faisceau de la lampe XBO et de renvoyer un faisceau parallèle provenant d'une lampe spectrale sur le système focalisateur précédent. Les raies d'émission connues de cette lampe spectrale permettent alors d'étalonner les spectres.

3.3 Optique de sortie

La fente de sortie du monochromateur est située dans le plan central du miroir concave M'_2, ouvert à f/2,25 et qui focalise le faisceau émergent sur l'échantillon, après renvoi par le miroir plan M_3. L'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est de l'ordre de 10°. En électroréflexion, la lumière réfléchie par l'échantillon est renvoyée par le miroir plan M_4 sur le miroir concave M'_3, également ouvert à f/2,25. Ce miroir concave focalise le faisceau sur le photomultiplicateur RCA 1P28. En électroabsorption, la lumière transmise par l'échantillon est renvoyée par les deux miroirs plans M_5 et M_6 sur le même miroir concave M'_3. Le grandissement pour les deux miroirs concaves, et donc pour tout le montage de sortie, est égal à un.

Une lame semi-transparente peut être intercalée entre le miroir plan M_3 et l'échantillon. Une partie de la lumière incidente peut être ainsi focalisée sur un second photomultiplicateur, ce qui donne la possibilité de mesurer les quantités :

$$\frac{I_t}{rI_0} \quad \text{ou} \quad \frac{I_R}{rI_0}$$

c'est-à-dire que ce montage permet également d'effectuer des mesures quantitatives d'absorption et de réflexion (I_t et I_R étant les intensités transmise ou réfléchie par l'échantillon, I_0 l'intensité incidente et r le pouvoir réflecteur de la lame semi-transparente). L'ensemble du montage de sortie est isolé de la lumière extérieure par un système bien étanche pour éviter toute lumière parasite sur les photomultiplicateurs.

Pour les études effectuées en lumière polarisée, nous devions trouver un polariseur efficace dans l'ultra-violet, mais de grande ouverture, en raison des caractéristiques du faisceau lumineux. Les différents types de polariseurs à prismes de quartz se sont révélés inadéquats à cause de leur faible ouverture et, surtout, par le fait qu'ils doivent être utilisés avec un faisceau quasiment parallèle, alors que nous avons toujours un faisceau fortement divergent ou convergent. Ce problème a été résolu de façon satisfaisante par l'emploi d'un nouveau polariseur linéaire de marque "Polaroïd", du type HNP'B. Ce film très mince (50 microns),

sans support, est donné pour polariser efficacement les radiations lumineuses entre 2750 et 7000 Å. Nous avons contrôlé que le rapport entre l'intensité transmise par deux polariseurs croisés et l'intensité incidente est inférieur à 5.10^{-3} jusqu'à environ 2900 Å. Ce rapport croît ensuite pour atteindre $2,5.10^{-2}$ à 2750 Å (limite donnée par le constructeur), et 10^{-1} à 2500 Å, avant de diminuer quelque peu. Ces caractéristiques, quoique moins satisfaisantes que celles de polariseurs classiques, sont cependant très acceptables pour notre étude.

4. Technique différentielle

Le schéma de principe du montage différentiel est représenté sur la figure III.4 . Cette méthode est caractérisée par l'application au cristal d'un champ électrique alternatif. Il en résulte une modulation de faible amplitude de l'intensité lumineuse transmise I_t ou réfléchie I_R. Les intensités lumineuses modulée et continue, détectées par le photomultiplicateur, sont mesurées et amplifiées, respectivement par un amplificateur synchrone à asservissement de phase et par un électromètre. Pour simplifier les notations et se conformer aux notations habituellement utilisées, les intensités transmises I_t et réfléchie I_R seront notées I et R respectivement. Les signaux ΔI ou ΔR à la sortie de l'amplificateur synchrone sont proportionnels aux variations de l'intensité transmise ou réfléchie. Les signaux I(E) ou R(E) à la sortie de l'électromètre sont proportionnels à l'intensité continue transmise ou réfléchie. Ces intensités I(E) ou R(E) sont pratiquement égales aux intensités à champ nul I(0) ou R(0), à condition que les effets du champ soient assez faibles ($\frac{\Delta I}{I}$ ou $\frac{\Delta R}{R}$ inférieurs à 10^{-2}). Le rapport $\frac{\Delta I}{I}$ ou $\frac{\Delta R}{R}$ peut être obtenu directement avec un montage diviseur, construit à l'aide d'amplificateurs opérationnels. Dans le cas où les variations ΔI ou ΔR sont très importantes, il est préférable d'enregistrer séparément les deux signaux I et ΔI, ou R et ΔR.

Cette technique de modulation par le champ électrique a déjà été décrite en détail par Deiss[45], nous en rappellerons donc uniquement les aspects essentiels.

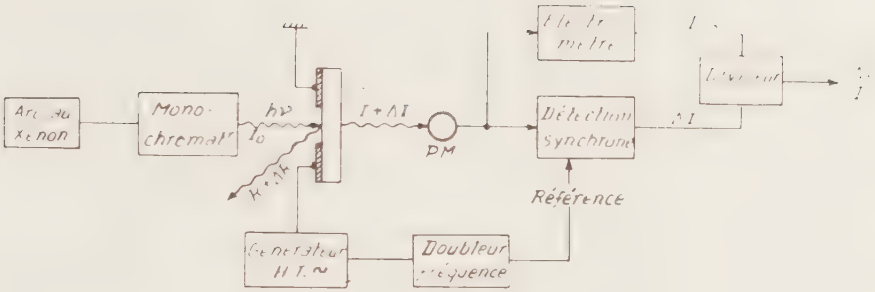


Figure III.4 - Schéma de principe du montage différentiel.

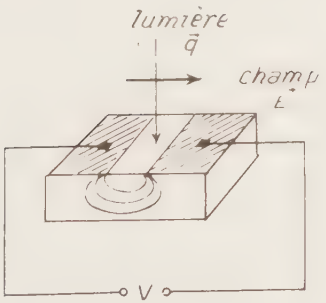


Figure III.5 - Application du champ électrique par des électrodes coplanaires.

4.1 Application du champ électrique

Plusieurs techniques d'application du champ électrique peuvent être envisagées et ont été utilisées par différents auteurs[36,37]. Parmi celles-ci, une des techniques les plus répandues consiste à prendre l'échantillon comme électrode en le plaçant dans un électrolyte[80]. Le principal inconvénient de cette méthode est d'exclure pratiquement les mesures à basse température. La méthode de Séraphin[25], basée sur l'effet de champ, consiste à appliquer le champ électrique avec une électrode transparente, séparée de la surface de l'échantillon par un diélectrique. Cette méthode présente aussi certains inconvénients tels que le fait que la lumière doit traverser l'électrode et le diélectrique avant d'être réfléchie par l'échantillon et, surtout, le champ électrique étant parallèle à la lumière, les mesures en lumière polarisée ne présentent plus beaucoup d'intérêt (le vecteur polarisation $\vec{\epsilon}$ est toujours perpendiculaire au champ électrique).

Dans ces conditions, nous avons préféré utiliser la méthode des électrodes coplanaires, où le champ électrique est appliqué directement à la surface de l'échantillon par deux électrodes. Ces électrodes sont obtenues par sublimation sous vide d'une couche d'or. L'espace interélectrode, dans nos expériences, est compris entre 0,3 et 1 millimètre (fig. III.5). Le champ électrique est alors appliqué perpendiculairement à la direction de propagation de la lumière, ce qui permet d'étudier l'absorption ou la réflexion du cristal dans les polarisations parallèle ou perpendiculaire au champ (électroabsorption ou électroréflexion transverse). De plus, en électroréflexion, c'est la surface libre du cristal qui réfléchit la lumière. Cette méthode ne peut s'appliquer qu'à des échantillons de très grande résistivité, ce qui est notre cas, surtout à basse température.

Forman et coll.[81] ont étudié le problème de l'uniformité et de la valeur du champ électrique appliqué au cristal, dans cette configuration coplanaire. Ils ont montré que le champ est relativement uniforme dans une assez large région autour du milieu de l'espace interélectrode, à condition que le champ normal au cristal soit nul ou négligeable. Cette condition est réalisée dans

la plupart des cas où la constante diélectrique du cristal est beaucoup plus grande que la constante diélectrique du milieu environnant. Le champ électrique sera donc d'autant plus uniforme que le rapport e/d de l'espace interélectrode à l'épaisseur de l'échantillon est plus grand. De même, ils ont montré que la valeur du champ électrique E = q(V/e) dépend du facteur de correction q qui varie en fonction du rapport e/d, entre 0,65 pour e/d = 0 et 1 pour un espace interélectrode très grand. Dans nos expériences, il n'a été possible de se rapprocher du cas idéal d'un cristal très mince et d'un espace interélectrode assez grand, que dans le cas des cristaux lamellaires de PbI_2, où le rapport e/d est de l'ordre de 4000. Par contre, pour les cristaux épais utilisés en électroréflexion, le rapport e/d est compris entre 0,5 et 2. Dans ce cas, les intensités moyennes que nous indiquons sont trop fortes, d'un facteur d'environ 30 %, mais les champs demeurent suffisamment uniformes.

Le générateur de tension alternative est réalisé à partir d'un générateur basse fréquence, la haute tension étant obtenue à l'aide d'un transformateur de sortie. La gamme de fréquence s'étend de 40 à 400 cycles et la haute tension est variable entre 0 et 5 kV. Un disjoncteur de sécurité coupe la haute tension, dès que le courant débité dépasse 10 mA. Ce générateur délivre également un signal alternatif basse tension pour piloter la chaîne référence de l'amplificateur synchrone. Inversement, ce générateur peut aussi être piloté par un signal de référence délivré par l'amplificateur synchrone.

4.2 Détection synchrone

L'élément essentiel du montage de modulation par le champ électrique, c'est l'amplificateur synchrone à asservissement de phase, dont nous rappellerons brièvement le principe de fonctionnement.

L'amplificateur synchrone constitue un appareil de détection à bande passante très étroite, qui élimine les signaux parasites, en dehors de cette bande. L'amplification sélective, la démodulation synchrone et un filtrage passe-bas transforment

le signal d'entrée modulé en un signal de sortie continu, proportionnel à son amplitude et à sa phase.

Le signal à mesurer à la fréquence ν_0 et les signaux parasites (harmoniques du signal et bruit) sont amplifiés d'abord par un préamplificateur à faible bruit, puis par un amplificateur sélectif qui élimine les composantes en dehors de la fréquence de modulation. Le signal est ensuite redressé dans le démodulateur synchrone, ou mélangeur, par la tension carrée de référence, de même fréquence ν_0. Dans la voie référence, la basse tension alternative, fournie par le générateur, est amplifiée et passe dans un déphaseur qui permet de compenser tout déphasage introduit dans la mesure. Après ce déphaseur, la tension référence est transformée en signal carré symétrique par un trigger de Schmitt. Le mélangeur, élément essentiel de l'amplificateur synchrone, peut être décrit comme un commutateur, commandé par le signal référence, et qui produit deux composantes, l'une de fréquence nulle (différence des deux fréquences) et l'autre de fréquence $2\nu_0$ (somme des deux fréquences). A la sortie du mélangeur, un filtre RC passe-bas laisse passer la composante continue, mais arrête la composante haute fréquence. La bande passante peut être rendue extrêmement étroite, avec des constantes de temps assez longues, pour réduire au maximum le bruit non éliminé. Mais il faut souvent trouver un compromis entre le maximum de réjection et le temps de réponse. Enfin, le signal intégré est amplifié par un amplificateur continu et l'appareil délivre à la sortie un signal continu, proportionnel au signal d'entrée modulé, ce signal continu peut alors être enregistré.

Il est également possible de détecter une harmonique quelconque du signal à mesurer, et, en particulier, l'harmonique deux, en utilisant un doubleur de fréquence constitué d'un pont de diodes, pour obtenir le signal de référence à la fréquence double.

4.3 Diviseur analogique

Le rapport $\frac{\Delta I}{I}$ ou $\frac{\Delta R}{R}$ peut être effectué avec un montage diviseur, constitué d'un module opérationnel monté en diviseur et d'amplificateurs opérationnels 105C Analog Device. Le module 420A

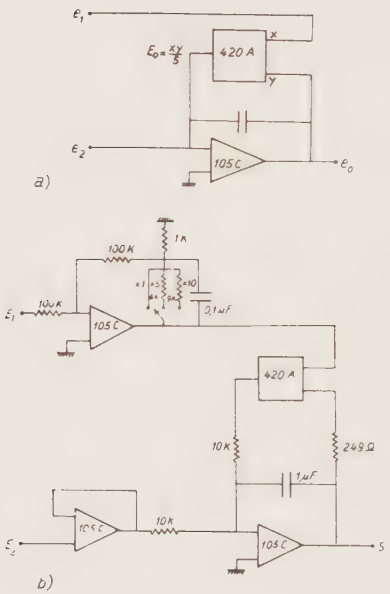


Figure III.6 - Schéma du montage diviseur

a) Schéma de principe

b) Montage réalisé

Analog Device est un multiplicateur quatre quadrants qui fonctionne en diviseur quand il est placé dans la boucle de contre-réaction d'un amplificateur opérationnel. Le schéma de principe pour la division est représenté sur la figure III.6a . En supposant que l'amplificateur opérationnel a un gain en boucle ouverte très grand, et que l'on représente l'erreur du multiplicateur en sortie par ΔE_0, on peut écrire :

$$e_2 = - E_0 \pm \Delta E_0 = - \frac{e_1 e_0}{5} \pm \Delta E_0$$

d'où :

$$e_0 = - \frac{5e_2}{e_1} \pm \frac{5\Delta E_0}{e_1}$$

On voit que, si la tension dénominateur e_1 est à pleine échelle (± 5 V), l'erreur sur la tension de sortie du circuit diviseur est la même que celle du multiplicateur. Mais, si e_1 diminue, l'erreur du diviseur augmente. C'est pourquoi nous avons ajouté dans le montage de la figure III.6b un amplificateur opérationnel avec gain variable sur l'entrée E_1 qui est reliée à l'électromètre, car cet électromètre ne délivre qu'un signal maximum de un volt pour une déviation pleine échelle. Par contre, l'amplificateur opérationnel placé sur l'entrée E_2, reliée à l'amplificateur synchrone, est monté en suiveur avec un gain unité. Cet amplificateur opérationnel sert uniquement de transformateur d'impédance pour attaquer le circuit diviseur. Ceci est nécessaire car l'impédance de sortie de l'amplificateur synchrone, comprise entre 7 et 20 kΩ, est trop forte pour les impédances de 10 kΩ, conseillées pour le montage du diviseur.

Les tests effectués sur ce circuit montrent que la précision est bonne (meilleure que 1 %) tant que la tension dénominateur reste comprise entre 3 et 5 volts, sauf pour les valeurs comprises entre - 0,5 et 0,5 volt de la tension numérateur. Si la tension dénominateur est comprise entre 1 et 3 volts, l'erreur reste raisonnable, mais la plage de variation de la tension numérateur est considérablement diminuée.

En conclusion, si ce montage peut être utilisé dans certains cas où les variations d'intensité continue ne sont pas

trop rapides, il est pratiquement inutilisable à cause de sa dynamique trop faible, quand les variations d'intensité continue sont assez fortes. D'autre part, le bruit supprimé par l'amplificateur synchrone est en partie réintroduit dans le signal continu, ce qui constitue une seconde limitation.

5. Autres techniques de modulation

L'étude du spectre d'absorption de la série jaune de Cu_2O, en présence de champs électrique et magnétique parallèles a été effectuée avec un montage et des techniques différentielles autres que ceux décrits dans les paragraphes précédents. Les monocristaux orientés de Cu_2O sont soumis à des champs continus, électrique ou électrique et magnétique parallèles. Deux techniques différentielles ont été utilisées, la première est une méthode de modulation de la polarisation de la lumière, la seconde est une méthode spectrographique où les plaques, analysées à l'aide d'un densitomètre différentiel, donnent des densitogrammes équivalents à des spectres modulés en longueur d'onde. Ces techniques ont été mises au point et seront détaillées par Merle[82].

5.1 Modulation de la polarisation de la lumière

Le montage est représenté sur la figure III.7 . Le faisceau lumineux d'une lampe à arc au xénon XBO-900 Watts est focalisé sur une fente, avant de passer à travers un filtre passe-bande pour réduire l'énergie lumineuse arrivant sur le cristal. L'échantillon, refroidi à 20°K, est placé dans l'entrefer d'un électro-aimant qui donne un champ magnétique maximum de 32,5 kOe, perpendiculaire à l'axe optique. Le champ électrique, parallèle au champ magnétique, est appliqué comme précédemment par des électrodes coplanaires. La lumière transmise par l'échantillon est ensuite modulée par la rotation d'une lame demi-onde à la fréquence de 45 cycles, lame qui est associée à un polariseur fixe. Ce système est équivalent à un polariseur tournant à la fréquence double, 90 cycles. La polarisation partielle de la lumière, introduite par les différents systèmes optiques, et en particulier, par le spectrographe, est éliminée par un compen-

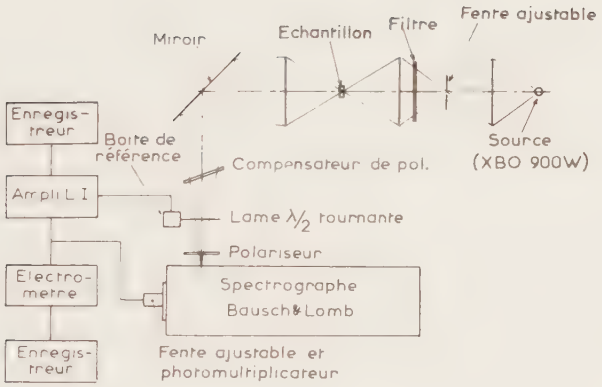


Figure III.7 - Schéma du montage de modulation de la polarisation de la lumière.

sateur, constitué d'une ou deux lames de verre inclinées sur l'axe optique. Le spectrographe Bausch et Lomb, utilisé ici en monochromateur, a une dispersion de 4 et 2 Å/mm, avec deux réseaux de 1200 et 2400 traits par millimètre. Le spectre est analysé par le lent déplacement d'un photomultiplicateur, situé derrière une fente ajustable elle-même placée dans le plan focal image du spectrographe. Une fente de 100 microns (largeur le plus souvent utilisée) donne une bande passante de 0,4 ou 0,2 Å, selon le réseau employé. Un électromètre et un amplificateur synchrone mesurent et amplifient les intensités continue et alternative.

En appelant K_π et K_σ les coefficients d'absorption du cristal pour de la lumière polarisée parallèlement ou perpendiculairement à la direction des champs, le signal continu I est proportionnel à la quantité :

$$e^{-K_\pi d} + e^{-K_\sigma d}$$

le signal alternatif ΔI, à la fréquence $4\nu_0$, est proportionnel à la quantité :

$$e^{-K_\pi d} - e^{-K_\sigma d}$$

En supposant que la quantité $\Delta K = K_\pi - K_\sigma$ est toujours très petite par rapport à K_π et K_σ, on peut montrer facilement que :

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{1}{2} d\, \Delta K$$

où d est l'épaisseur du cristal.

Mais l'interprétation des résultats expérimentaux est parfois difficile, c'est pourquoi les spectres ont aussi été analysés spectrographiquement.

5.2 Analyse spectrographique différentielle

Dans cette méthode, la lame demi-onde est enlevée, le polariseur est placé dans les deux directions parallèle et perpendiculaire aux champs et le photomultiplicateur est remplacé par une plaque photographique. Les plaques obtenues sont ensuite

analysées par un densitomètre différentiel[82] qui donne la dérivée du spectre photographié. Ces spectres sont obtenus en utilisant une bande passante et une amplitude de modulation de 0,2 Å . Avec cette technique, des raies faibles et fines sont facilement détectées et la position de ces raies est déterminée avec une bonne précision.

5.3 Modulation de longueur d'onde

En dehors des méthodes exposées ci-dessus, nous avons également utilisé une méthode de modulation de la longueur d'onde pour étudier le spectre d'absorption de Cu_2O au voisinage de la raie 1S de la série verte. Cette méthode, qui sera décrite plus en détail par Merle[82] qui l'a mise au point, consiste essentiellement en un fil vibrant, placé dans une fente de 300 microns de largeur. Cette fente de sortie, située dans le plan focal image du spectrographe Bausch et Lomb de grande dispersion (4 Å/mm) est égale à la fente d'entrée du spectrographe, utilisé ainsi en monochromateur. Le fil, excité par un bimorphe, vibre à une fréquence de 200 cycles et fournit ainsi la modulation de la longueur d'onde. Le spectre est analysé par le lent déplacement d'un photomultiplicateur, solidaire de la fente de sortie. Un électromètre et un amplificateur synchrone mesurent les intensités lumineuses continue et modulée, reçues par le photomultiplicateur. Cette méthode est à peu près équivalente à la méthode plus répandue de la fente vibrante.

CHAPITRE IV

ETUDES COMPLEMENTAIRES SUR LE SPECTRE D'ABSORPTION EXCITONIQUE DE Cu_2O

1. Introduction

Les spectres d'absorption excitoniques de Cu_2O, au voisinage de l'absorption fondamentale, sont bien connus depuis les travaux de Gross[83] et de Nikitine[8,84] et leurs collaborateurs. En particulier, les séries jaune et verte, attribuées à des transitions excitoniques de deuxième classe, ont été l'objet de nombreuses investigations, citées en grande partie dans les références précédentes.

Le spectre d'absorption excitonique de Cu_2O, en l'absence de toute perturbation (fig. IV.1), est caractérisé à 4,2°K par :

- la raie 1S quadrupolaire de la série jaune, située à 16400 cm^{-1} (6098 Å) et les bords d'absorption dus à des transitions indirectes vers le niveau excitonique 1S, avec la participation de phonons d'énergie 105 et 660 cm^{-1} [85]
- la raie 1S de la série verte[86], située à 17153 cm^{-1} (5830 Å)
- les séries jaune et verte[50,51], dont les raies classées en séries hydrogénoïdes de deuxième classe commencent par le terme $n = 2$
- les séries bleue et violette[87,52], attribuées à des transitions excitoniques de première classe, et dont nous reparlerons dans le chapitre suivant.

Les spectres d'électroabsorption des séries jaune et verte ont été étudiés en détail[45], et, en particulier, les effets de polarisation des raies de structure fine de la série jaune ont permis de déterminer la nature et la symétrie des transitions correspondantes. L'utilisation d'un montage optique plus performant et de diverses techniques de modulation permet de

Figure IV.1 - Spectre d'absorption de Cu_2O à champ nul.

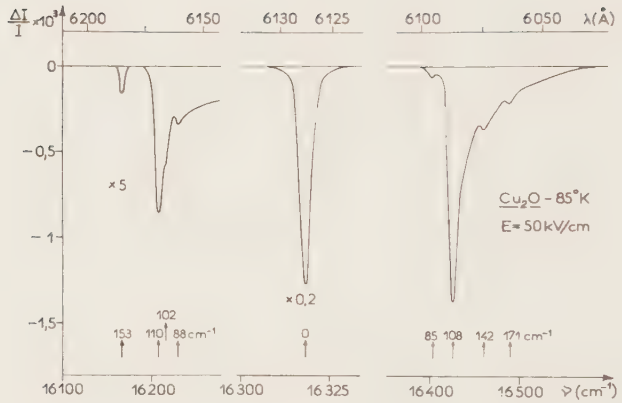


Figure IV.2 - Spectre d'électroabsorption de Cu_2O au voisinage de la raie 1S jaune quadrupolaire à 85°K et dans un champ électrique E = 50 kV/cm.

mieux résoudre la dégénérescence complexe des niveaux excitoniques et d'étudier plus en détail le profil des raies. Les résultats obtenus au cours de ces mesures complémentaires, effectuées en collaboration avec Messieurs J.L. Deiss et J.C. Merle, sont présentés dans ce chapitre.

2. Raie quadrupolaire 1S jaune de Cu_2O et phonons

Dans l'étude de l'effet du champ électrique sur la raie 1S quadrupolaire de la série jaune de Cu_2O[88,89], deux structures d'électroabsorption ont été observées de part et d'autre de la raie n = 1. Ces deux pics négatifs sont associés aux bords d'absorption indirecte vers le niveau excitonique n = 1, avec émission ou absorption d'un phonon d'énergie 105 cm^{-1}. Ces structures correspondent à une augmentation de l'absorption dans les bords et sont dues à des déplacements des bords vers les petites énergies, résultant du déplacement de la raie n = 1 elle-même, sous l'effet du champ électrique.

Un examen plus détaillé de ces structures révéle de légères anomalies qui peuvent provenir de transitions indirectes avec la participation d'autres phonons, d'énergie différente. L'étude du spectre d'absorption infra-rouge de Cu_2O a d'ailleurs mis en évidence l'existence de tels phonons[90].

Il nous a paru intéressant de reprendre le spectre d'électroabsorption de Cu_2O au voisinage de la raie 1S jaune, avec une sensibilité de détection accrue afin de mieux résoudre ces détails. Ces mesures, à la limite de détection, confirment des mesures analogues effectuées par Brahms et Cardona[88] et les résultats obtenus par une méthode de modulation de la longueur d'onde[82]. La figure IV.2 représente les résultats obtenus à 85°K, avec un cristal épais et dans un champ électrique relativement intense E = 50 kV/cm. En plus de la très forte structure associée à la raie n = 1 et située à 16319 cm^{-1} (6128 Å), on observe deux structures principales à 16209 cm^{-1} (6169 Å) et 16427 cm^{-1} (6088 Å), dues aux phonons de 105 cm^{-1}. En considérant que l'écart entre chacun de ces deux pics et le pic associé à la raie n = 1 représente l'énergie du phonon correspondant, on obtient 110 cm^{-1} pour le phonon absorbé et 108 cm^{-1} pour le phonon émis. Dans ces deux

structures principales, on observe aussi des structures faibles, qui apparaissent à 16166 cm^{-1} (6186 Å) et 16231 cm^{-1} (6161 Å) du côté des petites énergies, et à 16404 cm^{-1} (6096 Å), 16461 cm^{-1} (6075 Å) et 16490 cm^{-1} (6064 Å), du côté des grandes énergies. On peut aussi noter un épaulement beaucoup plus faible à 16217 cm^{-1} (6166 Å). Les énergies des phonons correspondants sont indiquées dans le tableau IV-1, où elles sont comparées aux résultats de Brahms et Cardona[88] et de Merle[82], ainsi qu'aux valeurs calculées par Carabatos[90].

Tous ces résultats du tableau IV-1 sont en assez bon accord qualitatif. Nous observons en plus, deux signaux très faibles, le premier à 102 cm^{-1} correspondant à l'absorption d'un phonon, le second à 171 cm^{-1} correspondant à l'émission d'un phonon, qui ne sont pas observés dans les autres expériences. Cependant, l'existence de ces deux phonons est confirmée par des mesures de luminescence, effectuées par Merle* et qui révèlent un phonon à 100 cm^{-1}, très faible, et un autre phonon à 182 cm^{-1}, plus intense.

L'utilisation de méthodes différentielles permet donc de déceler des transitions indirectes très faibles, ce qui nous renseigne sur ces mécanismes d'absorption indirecte.

3. Raie 1S verte en modulation de longueur d'onde[91]

L'étude du spectre d'électroabsorption de la raie 1S de la série verte[92] et surtout l'observation d'effets de polarisation marqués, ont montré que cette raie est probablement due à un mélange d'un quadrupole électrique Γ_{12}^{+} et d'un dipole magnétique Γ_{15}^{+}. D'autre part, une évaluation théorique de l'intensité d'oscillateur des différentes transitions quadrupolaires électriques (Γ_{12}^{+} et Γ_{25}^{+}) et dipolaire magnétique (Γ_{15}^{+}) a montré que la transition dipolaire magnétique devrait être environ dix fois plus intense que les transitions quadrupolaires électriques[93]. Nous nous sommes attachés à confirmer, par d'autres mesures, le caractère dipolaire magnétique prédominant de la raie 1S verte.

Nous remercions M. J.C. Merle de nous avoir communiqué ces résultats avant publication.

Modulation de longueur d'onde (Merle[82])		Electroabsorption				Valeurs théoriques (Carabatos[90])
		Brahms et Cardona[88]		Présent travail		
Absorption	Emission	Absorption	Emission	Absorption	Emission	
89 cm^{-1}	89 cm^{-1}	88 cm^{-1}	88 cm^{-1}	88 cm^{-1}	85 cm^{-1}	
				102 cm^{-1}		99 cm^{-1} (Γ_{25}^-)
105 cm^{-1}	105 cm^{-1}	110 cm^{-1}	110 cm^{-1}	110 cm^{-1}	108 cm^{-1}	110 cm^{-1} (Γ_{12}^-)
			135 cm^{-1}			
					142 cm^{-1}	TO 143 cm^{-1} (Γ_{15}^-)
	150 cm^{-1}		147 cm^{-1}	153 cm^{-1}		LO 159 cm^{-1} (Γ_{15}^-)
					171 cm^{-1}	

Tableau IV-1.

Energie des phonons observés en électroabsorption et en modulation de longueur d'onde, comparée à l'énergie calculée.

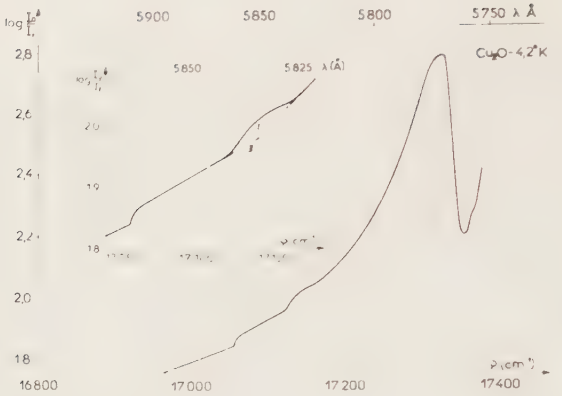


Figure IV.3 - Spectre d'absorption de Cu_2O au voisinage de la raie n = 1 de la série verte.

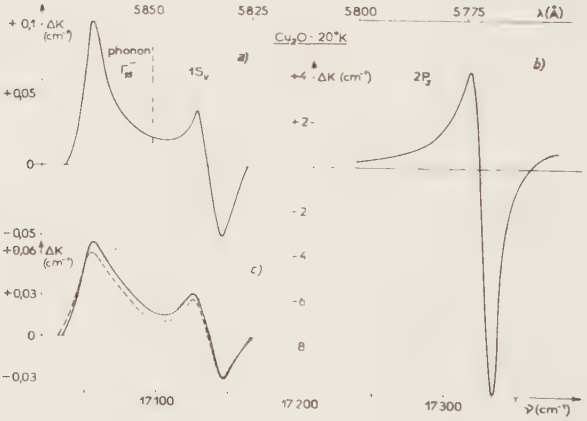


Figure IV.4 - Modulation de longueur d'onde du spectre d'absorption de Cu_2O à 20°K

a) au voisinage de la raie n = 1 de la série verte

b) au voisinage de la raie n = 2 de la série jaune

c) au voisinage de la raie n = 1 de la série verte, en lumière polarisée : $\vec{q} \,//\, 1\bar{1}0$, $\vec{\varepsilon} \,//\, 001$ (———)

$\vec{\varepsilon} \,//\, 110$ (----).

Cette raie n = 1 de la série verte, située à 17153 cm^{-1} (5830 Å) à 4,2°K, est mal résolue par rapport au fond continu et à la queue de la raie 2P de la série jaune (fig. IV.3). Un bord d'absorption très faible est également observé au voisinage de 17065 cm^{-1} (5860 Å). Agekyan et coll.[85] ont établi que ce bord est dû à une transition indirecte vers l'état 1S de la série jaune, avec la participation d'un phonon de symétrie Γ_{15}^- et d'énergie 660 cm^{-1}. Une évaluation grossière de l'intensité d'oscillateur de la raie 1S verte a donné une valeur de l'ordre de 10^{-8}, par une méthode spectrophotométrique conventionnelle.

Pour obtenir des renseignements plus précis sur cette raie, en particulier sur son profil et sur son intensité, nous avons étudié le spectre d'absorption au voisinage de cette raie, en utilisant deux méthodes de modulation qui éliminent la contribution du fond continu : modulation de la longueur d'onde et modulation de la polarisation de la lumière[82].

3.1 Résultats expérimentaux sur la raie 1S verte avec une technique de modulation de la longueur d'onde

La figure IV.4 donne les résultats obtenus à 20°K, avec un monocristal orienté de 200 microns d'épaisseur. La lumière, modulée en longueur d'onde, polarisée ou non polarisée, est dirigée suivant un axe $1\bar{1}0$ du cristal. On observe successivement :

- un premier pic à 17056 cm^{-1} (5863 Å) correspondant au bord d'absorption indirecte, dû à l'émission du phonon Γ_{15}^- d'énergie 660 cm^{-1}, suivi d'une structure à peu près symétrique, centrée à 17136 cm^{-1} (5836 Å) et associée à la raie 1S verte, avec un recouvrement relativement important entre ces deux structures (fig. IV.4a)
- une structure très intense et très dissymétrique dont le passage à zéro est situé à 17325 cm^{-1} (5772 Å) et qui est due à la raie 2P de la série jaune (fig. IV.4b)
- pour la raie 1S verte, en lumière polarisée et dans les deux polarisations $\vec{\varepsilon} \parallel 001$ et $\vec{\varepsilon} \parallel 110$, on n'observe pas d'anisotropie appréciable (fig. IV.4c), les différences d'intensité des pics étant de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale.

De plus, dans une expérience de modulation de la polarisation de la lumière avec le même échantillon, pour détecter une différence d'absorption entre deux polarisations perpendiculaires (dichroïsme), aucun signal n'a été observé, ce qui confirme l'absence de polarisation de la raie 1S verte.

3.2 Analyse des résultats expérimentaux

L'analyse quantitative de ces résultats expérimentaux peut être envisagée par deux méthodes. La première méthode consiste à évaluer l'intensité d'oscillateur en mesurant de façon précise l'amplitude de modulation de la longueur d'onde, quantité relativement difficile à mesurer sans une erreur importante. Nous avons donc préféré une méthode indirecte qui consiste à comparer les structures différentielles associées à la raie 1S verte et à la raie 2P jaune, ce qui permet d'éliminer cette amplitude de modulation. Nous déterminons ainsi la demi-largeur $\overline{\Delta\nu}_{1/2}$ et le coefficient d'absorption maximum K_{max} de la raie 1S verte, quantités nécessaires pour le calcul de l'intensité d'oscillateur. Remarquons que cette méthode n'est applicable que lorsque le profil de la raie "étalon" est bien connu, ce qui est le cas de la raie 2P jaune, dont le profil, calculé par Grun et Nikitine[94], correspond à une raie lorentzienne dissymétrique. Il peut sembler a priori plus approprié de comparer les structures différentielles des raies 1S verte et jaune qui ont des intensités d'oscillateur à peu près du même ordre de grandeur. Mais cette comparaison n'a pas été effectuée pour les deux raisons suivantes : i) la raie 1S jaune est trop éloignée de la raie 1S verte (environ 750 cm^{-1}) et surtout ii) la raie 1S jaune est très fine (demi-largeur inférieure à 3 cm^{-1}), alors que la raie 1S verte a une largeur à peu près égale à celle de la raie 2P jaune (demi-largeur d'environ 15 cm^{-1}) : dans ces conditions, l'amplitude de modulation devrait être très petite pour ne pas déformer la structure différentielle de la raie 1S jaune, et cette très petite amplitude de modulation ne donnerait, pour la raie 1S verte, qu'un signal très faible et difficile à détecter.

Le profil de la raie 1S verte n'est pas connu, mais la

structure différentielle étant à peu près symétrique (fig. IV.4a), il est raisonnable de supposer, en première approximation, que cette raie est une raie lorentzienne symétrique. Au contraire, la structure différentielle très dissymétrique de la raie 2P jaune traduit la forte dissymétrie de cette raie.

Les coefficients d'absorption K pour des raies lorentziennes symétrique (raie 1S verte K^{1S_V}) et dissymétrique (raie 2P jaune : K^{2P_j}) s'écrivent :

$$K^{1S_V} = \frac{A}{1 + \left(\frac{\nu-\nu_0}{d}\right)^2}$$

$$K^{2P_j} = A' \frac{1 - 2\delta\left(\frac{\nu-\nu_0'}{d'}\right)}{1 + \left(\frac{\nu-\nu_0'}{d'}\right)^2} \qquad \text{(IV.1)}$$

Dans ces expressions, $A = K^{1S_V}_{max}$ et $A' = K^{2P_j}_{max}$ sont les coefficients d'absorption maximum des raies 1S verte et 2P jaune, $d = \overline{\Delta\nu}^{1S_V}_{1/2}$ et $d' = \overline{\Delta\nu}^{2P_j}_{1/2}$ sont les demi-largeurs des deux raies, δ est le coefficient de dissymétrie de la raie 2P jaune, ν est le nombre d'onde en cm^{-1}, ν_0 et ν_0' sont les nombres d'onde des niveaux excitoniques 1S de la série verte et 2P de la série jaune, positions obtenues à partir des maximas des raies par[94] :

$$\nu_0 = \nu_{max} + \delta\,\overline{\Delta\nu}_{1/2} \qquad \text{(IV.2)}$$

Sachant que l'intensité lumineuse transmise I est donnée en fonction de l'intensité lumineuse incidente I_0, du coefficient d'absorption K et de l'épaisseur de l'échantillon x par :

$$I = I_0\, e^{-Kx} \qquad \text{(IV.3)}$$

la dérivée de I par rapport au nombre d'onde ν s'écrit :

$$\frac{dI}{d\nu} = e^{-Kx} \frac{dI_0}{d\nu} - x \frac{dK}{d\nu} I_0 e^{-Kx} \qquad (IV.4)$$

Le terme $dI_0/d\nu$ est important quand la lumière incidente présente des raies d'émission, mais il est négligeable dans la région spectrale considérée. On obtient donc :

$$\frac{dK}{d\nu} = - \frac{1}{xI} \frac{dI}{d\nu} \qquad (IV.5)$$

On en déduit la relation suivante entre la variation ΔK du coefficient d'absorption et la quantité mesurée $\frac{\Delta I}{I}$ (rapport des intensités lumineuses transmises modulée et continue) :

$$\Delta K = - \frac{1}{x} \frac{\Delta I}{I} = \left(\frac{dK}{d\nu}\right) \Delta\nu \qquad (IV.6)$$

La variation ΔK du coefficient d'absorption est donc le produit de la dérivée du coefficient d'absorption K par rapport au nombre d'onde ν, par l'amplitude de modulation $\Delta\nu$.

En appliquant cette relation (IV.6) aux expressions (IV.1), on obtient :

$$\Delta K^{1S_v} = \frac{dK^{1S_v}}{d\nu} \Delta\nu = - \frac{2A}{d} \frac{\frac{\nu-\nu_0}{d}}{\left[1 + \left(\frac{\nu-\nu_0}{d}\right)^2\right]^2} \Delta\nu \qquad (IV.7)$$

$$\Delta K^{2P_j} = \frac{dK^{2P_j}}{d\nu} \Delta\nu = \frac{2A'}{d'} \frac{\delta\left(\frac{\nu-\nu'_0}{d'}\right)^2 - \frac{\nu-\nu'_0}{d'} - \delta}{\left[1 + \left(\frac{\nu-\nu'_0}{d'}\right)^2\right]^2} \Delta\nu \qquad (IV.8)$$

La comparaison des zéros des expressions (IV.7) et (IV.8) avec les positions des passages à zéro des structures différentielles observées permet de déterminer les valeurs de ν_0 et ν'_0. De plus, en annulant les dérivées des quantités $\Delta K = (dK/d\nu)\Delta\nu$, on obtient les positions des pics positif (ν_{max}) et négatif (ν_{min})

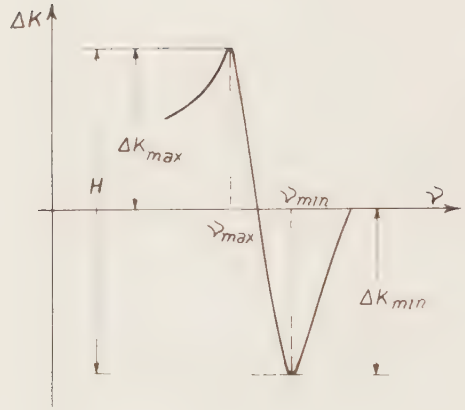


Figure IV.5 - Représentation schématique des quantités ν_{min}, ν_{max}, ΔK_{max}, ΔK_{min} et H.

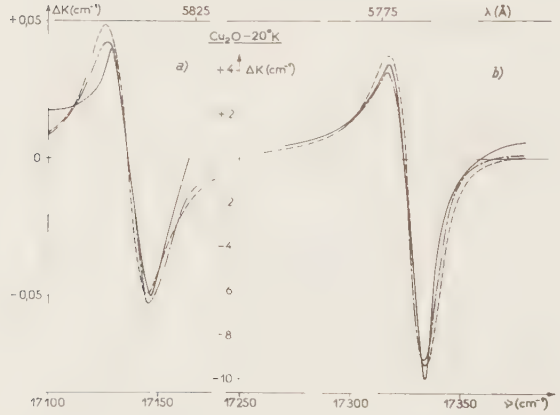


Figure IV.6 - Structures différentielles associées aux raies 1S verte et 2P jaune

a) raie 1S verte : ——— courbe expérimentale
---- courbe calculée $\delta = 0$
-·-· courbe calculée $\delta = 0,1$

b) raie 2P jaune : ——— courbe expérimentale
---- courbe calculée $\delta = 0,33$
-·-· courbe calculée $\delta = 0,45$

des deux structures différentielles. On en déduit une relation entre la demi-largeur et l'écart entre les pics négatif et positif de cette structure différentielle. Le calcul des expressions (IV.7) et (IV.8) avec les valeurs ν_{max} et ν_{min}, déterminées ci-dessus, donne les quantités ΔK_{max} et ΔK_{min} qui correspondent à l'amplitude des pics positif et négatif de la structure différentielle. On définit encore l'amplitude totale de la structure différentielle $H = \Delta K_{max} - \Delta K_{min}$. Ces différentes quantités ν_{max}, ν_{min}, ΔK_{max}, ΔK_{min} et H sont schématisées sur la figure IV.5 . Finalement, on obtient une relation entre l'amplitude totale H de la structure différentielle, la quantité $A\Delta\nu$ et la demi-largeur d.

Pour la raie 1S verte, ces calculs à partir de la relation (IV.7) donnent :

$$d = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\nu_{min}^{1S_v} - \nu_{max}^{1S_v} \right) \qquad \text{(IV.9)}$$

$$\Delta K_{max}^{1S_v} = \frac{3\sqrt{3}}{8} \frac{1}{d} A \Delta\nu \qquad \text{(IV.10)}$$

$$\Delta K_{min}^{1S_v} = - \frac{3\sqrt{3}}{8} \frac{1}{d} A \Delta\nu$$

d'où :

$$H = \Delta K_{max}^{1S_v} - \Delta K_{min}^{1S_v} = \frac{3\sqrt{3}}{4} \frac{1}{d} A \Delta\nu \qquad \text{(IV.11)}$$

en remplaçant d par sa valeur (IV.9), on obtient :

$$A \Delta\nu = \frac{2}{3} \left(\nu_{min}^{1S_v} - \nu_{max}^{1S_v} \right) H \qquad \text{(IV.12)}$$

Les relations (IV.9) et (IV.12) montrent que la demi-largeur $d = \overline{\Delta\nu}_{1/2}$ et le coefficient d'absorption maximum $A = K_{max}$ dépendent uniquement de l'écart $\nu_{min} - \nu_{max}$ et de l'amplitude totale H de la structure différentielle. Le recouvrement entre la structure due à la raie n = 1 verte et la structure due au bord d'absorption indirecte n'a donc pas d'influence notable sur la détermination de ces deux quantités.

Pour la raie 2P jaune, le même calcul est un peu plus

compliqué : la dérivée de l'expression (IV.8) est une équation du troisième degré ayant trois solutions réelles. L'une des solutions est assez éloignée de ν'_0, les deux autres solutions déterminent d' :

$$d' = \frac{\nu_{min}^{2P_j} - \nu_{max}^{2P_j}}{1,25} \qquad (IV.13)$$

mais cette relation dépend du coefficient de dissymétrie δ. Grun et Nikitine[94] ont montré que ce coefficient de dissymétrie est égal à 0,33 à 4,2°K et à 77°K, mais égal à 0,45 à 20°K. C'est cette dernière valeur $\delta = 0,45$ que nous avons utilisée pour obtenir la relation (IV.13). Le calcul des quantités $\Delta K_{max}^{2P_j}$, $\Delta K_{min}^{2P_j}$ et $H' = \Delta K_{max}^{2P_j} - \Delta K_{min}^{2P_j}$ permet de déterminer la quantité $A'\Delta\nu$ à partir des valeurs expérimentales de H', $\nu_{min}^{2P_j}$ et $\nu_{max}^{2P_j}$.

Finalement, en prenant $A' = K_{max}^{2P_j} = 185\ cm^{-1}$ (94), on obtient $A = K_{max}^{1S_v}$ par élimination de l'amplitude de modulation $\Delta\nu$. Connaissant $\overline{\Delta\nu}_{1/2}$ et K_{max}, les demi-largeur et coefficient d'absorption maximum de la raie 1S verte, l'intensité d'oscillateur est calculée à partir de la relation de dispersion qui donne :

$$f = \frac{nm_0c^2}{Ne^2} \overline{\Delta\nu}_{1/2} K_{max} \qquad (IV.14)$$

où n est l'indice de réfraction, m_0 la masse de l'électron au repos, c la vitesse de la lumière, N le nombre d'atomes par unité de volume et e la charge de l'électron.

Cette expression (IV.14) est à comparer avec la formule habituelle donnant le facteur f à partir de la formule de Krawetz[94] :

$$f = \frac{nm_0c^2}{\pi Ne^2} \int K \, d\nu \qquad (IV.15)$$

En définissant f par cellule élémentaire, la constante de l'intégrale (IV.15) est égale à $2,6.10^{-10}$ dans la série jaune[94] et nous aurons donc pour la raie 1S verte :

$$f = 8,2.10^{-10} \overline{\Delta\nu}_{1/2}^{1S_v} K_{max}^{1S_v} \qquad (IV.16)$$

	Raie 1S verte		Raie 2P jaune	
dissymétrie δ	0	0,1	0,45	0,33
positions des passages à zéro (cm^{-1})	17136,5	17136,5	17325	17325
ν_0 cm^{-1}	17136,5	17138	-	-
ν'_0 cm^{-1}	-	-	17330	17329
ν'_0 cm^{-1} (94)	-	-	17331	17331

Tableau IV-2

Valeurs de ν_0 et ν'_0 et comparaison de ν'_0 avec la valeur obtenue par Grun et Nikitine[94].

Echantillon épaisseur	Monocristal orienté 200 µ		Polycristal 150 µ	Polycristal 50 µ
δ^{2P_j}	0,45	0,33	0,45	0,45
δ^{1S_g}	0	0	0	0
$\overline{\Delta\nu}^{1S_g}_{1/2}$ (cm^{-1})	16	16	16	18
$\overline{\Delta\nu}^{2P_j}_{1/2}$ (cm^{-1})	13	13	13	13
$A\ \Delta\nu$ (cm^{-2})	1,2	1,2	3,2	6,2
$A'\Delta\nu$ (cm^{-2})	110	120	300	520
$A = K^{1S_g}_{max}$ (cm^{-1})	2	1,8	1,9	2,15
$f.10^8$	2,6	2,4	2,5	3,2

Tableau IV-3

Demi-largeur, coefficient d'absorption maximum et intensité d'oscillateur de la raie n = 1 de la série verte de Cu_2O à 20°K.

Les résultats de cette analyse, effectuée avec plusieurs échantillons, sont résumés dans les tableaux IV-2 et IV-3 . Le tableau IV-2 donne les positions des niveaux excitoniques 1S de la série verte (ν_0) et 2P de la série jaune (ν'_0). Pour la raie 1S verte, nous avons utilisé les valeurs 0 et 0,1 du coefficient de dissymétrie (cette valeur $\delta = 0,1$ pour tenir compte de la faible dissymétrie de la structure différentielle, révélée par la figure IV.4a). Cette faible dissymétrie décale la position du niveau vers les grandes énergies. Pour la raie 2P jaune, nous avons aussi considéré les deux valeurs 0,33 et 0,45 du coefficient de dissymétrie. Le meilleur accord avec la position déduite par Grun et Nikitine[94] à partir de la relation (IV.2) est obtenu pour $\delta = 0,45$, valeur donnée par ces auteurs à 20°K. Le tableau IV-3 rassemble les différentes quantités déduites de l'analyse précédente et les intensités d'oscillateur obtenues. On a également tenu compte des deux valeurs 0,33 et 0,45 du coefficient de dissymétrie de la raie 2P jaune, mais les résultats sont très peu modifiés. De même, nous avons refait tout ce calcul avec le coefficient de dissymétrie $\delta = 0,1$ pour la raie 1S verte, mais les résultats sont identiques à ceux du tableau IV-3 .

La précision sur la valeur de l'intensité d'oscillateur peut être évaluée à environ 25 %, cette intensité est donc :

$$f = (2,5 \pm 0,7).10^{-8}$$

Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les résultats antérieurs pour la raie 2P jaune (position et demi-largeur). Pour la raie 1S verte, les résultats sont un peu différents, puisque les mesures antérieures la situaient à 17153 cm^{-1} [86] et lui donnaient une intensité d'oscillateur de l'ordre de 10^{-8} . Ces différences s'expliquent par la difficulté de mesurer avec précision la position et le facteur f d'une raie large, faible et noyée dans le fond continu.

Finalement, nous avons utilisé les valeurs ν_0, ν'_0 du tableau IV-2, A $\Delta\nu$ et A'$\Delta\nu$ du tableau IV-3 pour calculer les expressions (IV.7) et (IV.8). Pour la raie 1S verte, la figure IV.6a représente les structures différentielles calculées pour

les deux valeurs $\delta = 0$ et $\delta = 0,1$ du coefficient de dissymétrie. Les courbes expérimentale et calculée avec $\delta = 0,1$ sont en assez bon accord, sauf du côté des petites énergies où le recouvrement avec le bord d'absorption indirecte est important. De même, pour la raie 2P jaune, la figure VI.6b représente les structures différentielles calculées pour les deux valeurs 0,33 et 0,45 du coefficient de dissymétrie. On remarque que le meilleur accord entre les courbes expérimentale et calculées est obtenu pour $\delta = 0,45$, ce qui confirme l'évaluation de Grun et Nikitine[94].

L'absence de tout effet de polarisation de la raie 1S de la série verte montre que la transition dipolaire magnétique est prédominante, puisque cette transition de symétrie Γ_{15}^{+} est totalement isotrope, contrairement aux deux transitions quadrupolaires électriques Γ_{12}^{+} et Γ_{25}^{+}. Ce résultat confirme l'évaluation théorique des intensités d'oscillateur respectives des transitions quadrupolaires électriques et dipolaire magnétique. L'intensité d'oscillateur obtenue pour la raie 1S verte, avec cette technique de modulation de la longueur d'onde, est quatre fois plus petite que la valeur théorique 10^{-7} de Nikitine et coll.[93] pour une transition dipolaire magnétique. Cependant, comme cette valeur théorique a été calculée avec des approximations assez importantes, on peut admettre que l'accord est assez satisfaisant.

En conclusion, nous avons choisi cette méthode indirecte d'évaluation de l'intensité d'oscillateur de la raie 1S verte par comparaison avec la raie 2P jaune, plutôt qu'une mesure directe de l'amplitude de modulation, car cette mesure délicate ne peut être effectuée sans erreur importante. Cette méthode de comparaison permet de mesurer la demi-largeur et le coefficient d'absorption maximum d'une raie faible et mal résolue par rapport au fond continu, et d'en déduire son intensité d'oscillateur, en supposant que la raie étudiée a un profil lorentzien. Cependant, ce procédé n'est applicable que dans le cas où l'on peut comparer la structure différentielle de cette raie à la structure différentielle d'une raie "étalon", dont le profil est bien connu. De ces mesures, il ressort que la raie 1S verte a un facteur f de $2,5.10^{-8}$, un coefficient d'absorption maximum de 2 cm^{-1} et une légère dissymétrie de l'ordre de 0,1 .

4. Effets de champs électrique et magnétique parallèles sur la série jaune de Cu_2O

Les raies de la série jaune de Cu_2O correspondent à des transitions excitoniques de deuxième classe entre la bande de valence Γ_6^+ et la bande de conduction Γ_7^+ . Nous avons vu au chapitre II (tableau II-4) que ces transitions de deuxième classe vers des états P sont des transitions dipolaires électriques, faiblement défendues. Nous avons également déterminé la symétrie des niveaux excitoniques dans les états S, P et D :

$$\Gamma_S = \Gamma_2^+ + \Gamma_{25}^+$$

$$\Gamma_P = \Gamma_2^- + \Gamma_{12}^- + \Gamma_{15}^- + 2\Gamma_{25}^-$$

$$\Gamma_D = \Gamma_1^+ + 2\Gamma_{12}^+ + 3\Gamma_{15}^+ + 2\Gamma_{25}^+$$

Les transitions dipolaires électriques faiblement défendues vers des états P (Γ_{15}^-) sont environ 10 à 100 fois plus intenses que les transitions dipolaires magnétiques (Γ_{15}^+) [93] et environ 1000 fois plus intenses que les transitions quadrupolaires électriques (Γ_{12}^+ et Γ_{25}^+) [6,93].

Les travaux précédents sur l'influence du champ électrique sur la série jaune de Cu_2O [95,96] ont mis en évidence les effets suivants :

- apparition de raies de structure fine nS et nD entre les raies principales nP
- intensification des raies nS et nD au détriment des raies nP
- déplacement du fond continu qui recouvre progressivement les raies de nombres quantiques les plus élevés
- polarisation des raies de structure fine.

Les études antérieures de la polarisation des raies de structure fine [96] ont permis de montrer sans ambiguïté que les raies nS sont dues à des transitions quadrupolaires électriques Γ_{25}^+. Par contre, la nature et la symétrie des transitions vers les niveaux nD n'ont pu être clairement déterminées à cause de l'importante dégénérescence de ces niveaux. C'est pourquoi nous avons effectué de nouvelles mesures avec une dispersion plus grande et

une technique différente (modulation de la polarisation de la lumière), afin d'obtenir des informations complémentaires. De plus, l'action combinée de champs électrique et magnétique parallèles est également susceptible de fournir d'autres renseignements sur ces différentes transitions excitoniques.

4.1 Effet d'un champ électrique continu observé dans les techniques de modulation de polarisation et d'analyse spectrographique différentielle

Les expériences ont été effectuées à 20°K avec des monocristaux orientés, d'environ 100 microns d'épaisseur, perpendiculaires à un axe $1\bar{1}0$. Le spectre d'absorption de ces échantillons assez épais présente seulement quatre ou cinq raies P et quelques raies de structure fine S et D, dont l'observation est probablement due à des tensions internes. A ces raies de structure fine correspondent des structures assez prononcées dans le spectre de modulation de polarisation, même à champ nul (fig. IV.7, 8 et 9) :

- les raies S sont observées dans les polarisations $\vec{\varepsilon} \,//\, 001$ (polarisation π de la figure IV.7 et σ de la figure IV.8) et $\vec{\varepsilon} \,//\, 11\bar{2}$ (polarisation σ de la figure IV.9)
- les raies D, moins bien résolues que les raies S, ont un comportement plus complexe : elles sont observées dans les polarisations $\vec{\varepsilon} \,//\, 001$ (polarisation π, fig. IV.7), $\vec{\varepsilon} \,//\, 110$ (polarisation π de la figure IV.8) et $\vec{\varepsilon} \,//\, 111$ (polarisation π de la figure IV.9)
- du côté des petites énergies par rapport aux raies principales 3P, 4P ..., on observe aussi une structure additionnelle qui a la même polarisation que les raies de structure fine S; cette structure additionnelle n'est jamais observée avant la raie 2P.

En présence d'un champ électrique ($\vec{E} \neq 0$), les spectres différentiels obtenus en modulation de polarisation présentent les caractéristiques suivantes (les champs appliqués relativement faibles n'ayant pratiquement pas d'effet sur les raies 2P et 3S, nous limiterons la description du spectre à partir de la raie 3P) :

- $\vec{E} \,//\, 001$ (figure IV.7)

. la structure additionnelle, notée $3D_1$, est légèrement déplacée

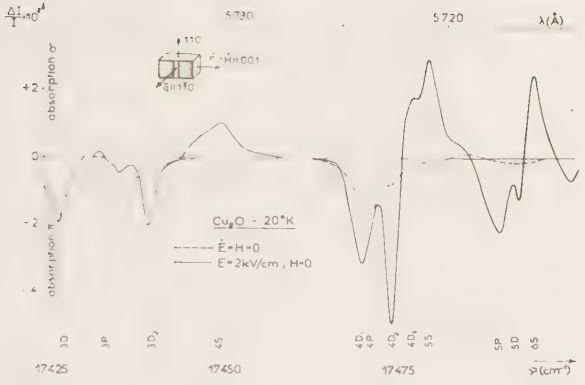


Figure IV.7 - Modulation de polarisation dans la série jaune de Cu_2O à 20°K et pour $\vec{E}$ // 001.

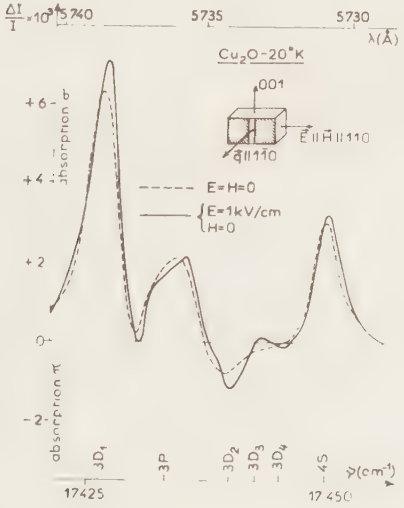


Figure IV.8 - Modulation de polarisation dans la série jaune de Cu_2O à 20°K et pour $\vec{E}$ // 110.

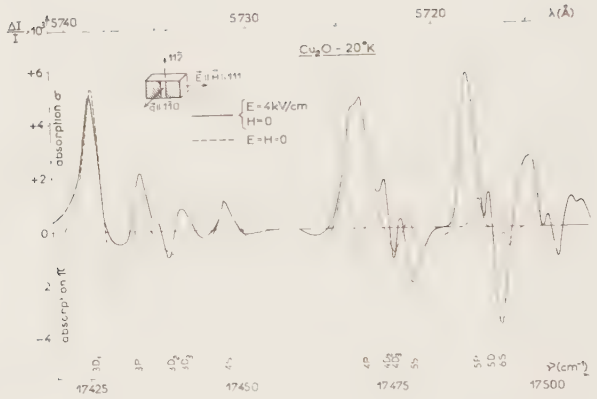


Figure IV.9 - Modulation de polarisation dans la série jaune de Cu_2O à 20°K et pour $\vec{E}$ // 111.

vers les petites énergies, mais ne subit pas de variation d'intensité notable

. une structure faible, observée peu après la raie 3P, diminue d'intensité

. la raie $3D_2$ se renforce dans la polarisation π ($\vec{\varepsilon}$ // 001)

. une inversion de polarisation est observée pour la raie 4S : cette raie est observée dans la polarisation σ ($\vec{\varepsilon}$ // 110) et non pas dans la polarisation π ($\vec{\varepsilon}$ // 001), comme à champ nul

. la structure additionnelle $4D_1$, du côté des petites énergies par rapport à la raie 4P, se renforce et se déplace vers les petites énergies

. une raie $4D_2$ apparaît fortement dans la polarisation π ($\vec{\varepsilon}$ // 001), et une seconde composante $4D_3$ apparaît dans la polarisation σ

. la raie 5S est aussi inversée, elle apparaît dans la polarisation σ ($\vec{\varepsilon}$ // 110)

. au voisinage de la raie 5P, on observe à peu près le même comportement que près de la raie 4P, mais on ne détecte pas de dédoublement de la raie 5D (probablement par manque de résolution)

. au voisinage de la raie 6P, trois structures faibles peuvent être associées respectivement à la structure additionnelle et aux raies 6D et 7S; remarquons que dans ce domaine du spectre, les raies sont très rapprochées et les mesures antérieures n'ont pu mettre en évidence la séparation des raies 6D et 7S[45,97].

- $\vec{E}$ // 110 (figure IV.8)

Dans cette orientation, l'échantillon étant un peu trop épais (150 microns), les résultats obtenus à partir de la raie 4P sont très mal résolus et nous ne les décrirons pas.

. la structure additionnelle $3D_1$ et la raie 4S ne sont pratiquement pas affectées par le champ électrique

. la structure faible, située vers les grandes énergies par rapport à la raie 3P, augmente d'intensité

. la raie 3D se dédouble en une composante π ($\vec{\varepsilon}$ // 110) très intense et une composante σ ($\vec{\varepsilon}$ // 001) moins intense et du côté des grandes énergies.

- $\vec{E}$ // 111 (figure IV.9)

. la structure additionnelle $3D_1$ ne varie pratiquement pas

. au niveau de la raie 3P, les structures observées à champ nul sont l'une diminuée, l'autre renforcée, et il apparaît un épaulement dans la polarisation σ ($\vec{\varepsilon}$ //11$\bar{2}$)

. la raie 3D présente une structure de triplet, avec les polarisations successives $\pi - \sigma - \pi$

. la raie 4S est légèrement diminuée

. au voisinage de la raie 4P, la structure additionnelle $4D_1$ et une autre structure, présente à champ nul, se recouvrent pour donner une structure intense dans la polarisation σ ($\vec{\varepsilon}$ // 11$\bar{2}$)

. trois composantes $\sigma - \pi - \sigma$ de la raie 4D sont observées

. la raie 5S qui apparaît assez fortement dans la polarisation π ($\vec{\varepsilon}$ // 111) inverse sa polarisation par rapport au champ nul

. les structures au niveau des raies 5P et 6P sont plus difficiles à analyser en raison du recouvrement de plus en plus important entre les différentes structures.

Une analyse spectrographique différentielle des plaques photographiées permet d'obtenir quelques renseignements complémentaires. Les figures IV.10 et 11 représentent les résultats obtenus dans la géométrie $\vec{E}$ // 001, dans les deux polarisations $\vec{\varepsilon}$ //001 et $\vec{\varepsilon}$ //110. Le dédoublement de la raie 3D est nettement observé dans les deux polarisations; un dédoublement de la raie 4D, plus difficile à résoudre, se traduit par un épaulement au pied de la forte structure associée à la première composante. Cette seconde méthode différentielle permet de localiser beaucoup plus précisément certaines raies de structure fine mal résolues (3D,4D) ou larges (4S) que dans une méthode conventionnelle. Par contre, il est très difficile, dans cette méthode d'analyse spectrographique différentielle, d'évaluer les différences de polarisation entre les diverses composantes : ces différences dépendent beaucoup du noircissement, peu reproductible, des plaques.

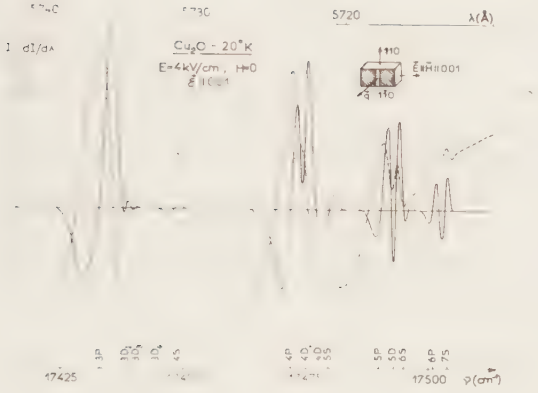


Figure IV.10 - Analyse spectrographique différentielle de la série jaune de Cu_2O à 20°K et pour $\vec{E}$ // 001 et $\vec{\varepsilon}$ // 001.

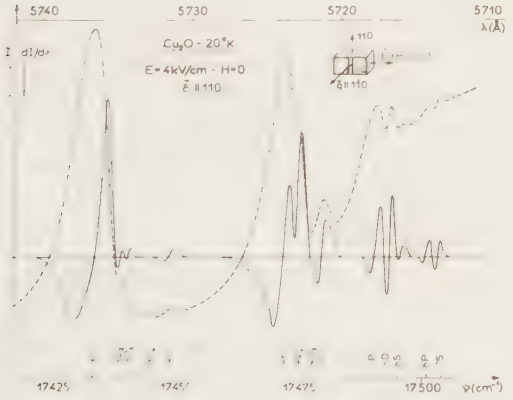


Figure IV.11 - Analyse spectrographique différentielle de la série jaune de Cu_2O à 20°K et pour $\vec{E}$ // 001 et $\vec{\varepsilon}$ // 110.

4.2 Effets de champs électrique et magnétique continus et parallèles

Une analyse détaillée des effets du champ magnétique sur la série jaune de Cu_2O sort du cadre de ce travail. Les résultats antérieurs[98,97] ont montré le caractère complexe de la décomposition des raies principales nP en présence d'un champ magnétique. Les expériences de modulation de la polarisation de la lumière dans la série jaune, en présence d'un champ magnétique seul, seront exposées et détaillées par Merle[82].

4.2.1 Champ magnétique seul

Les figures IV.12 et 13 représentent les spectres de modulation de polarisation, obtenus lorsque le champ magnétique est orienté suivant les axes principaux du cristal.

- $\vec{H}$ // 001 (figure IV.12)

La structure $3D_1$ est observée très faiblement dans la polarisation π ($\vec{\varepsilon}$ // 001), alors qu'une structure intense de doublet $\sigma - \pi$, notée $3P_{1,2}$ est associée à la raie 3P. Une autre structure dans la polarisation σ ($\vec{\varepsilon}$ // 110) résulte probablement du mélange entre une composante de 3P, notée $3P_3$, avec la composante $3D_2$ voisine. Des structures faibles sont observées pour les raies 3D et 4S. Comme pour la raie 3P, des structures de doublet sont aussi observées pour les raies 4P et 5P, mais le recouvrement important entre les structures nP, nD et nS voisines ne permet plus de séparer les différentes composantes.

- $\vec{H}$ // 110 (figure IV.12)

L'intensité de toutes les structures est beaucoup plus faible que pour $\vec{H}$ // 001, mais la structure $3D_1$ est relativement plus importante, et elle apparaît maintenant dans la polarisation σ ($\vec{\varepsilon}$ // 001). Au niveau de 3P, on observe une structure mal résolue et la composante $3P_3$ dans la polarisation σ. Quatre composantes 3D, dans les polarisations successives $\pi - \sigma - \pi - \sigma$, ainsi que la structure 4S dans la polarisation σ sont, par contre, nettement séparées.

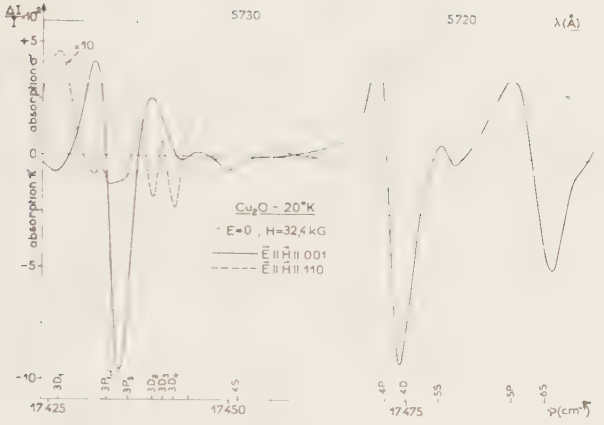


Figure IV.12 - Modulation de polarisation dans la série jaune de Cu_2O à 20°K et pour $\vec{H}$ // 001 et $\vec{H}$ // 110.

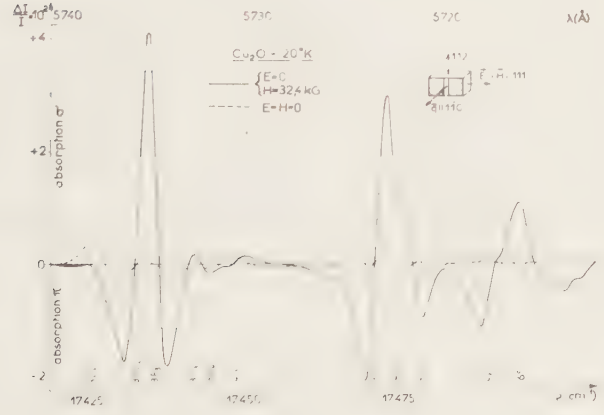


Figure IV.13 - Modulation de polarisation dans la série jaune de Cu_2O à 20°K et pour $\vec{H}$ // 111.

- $\vec{H}$ // 111 (figure IV.13)

La structure $3D_1$ disparaît à peu près complètement, mais un doublet intense π - σ ($3P_{1,2}$) est associé à la raie 3P. Ce doublet est suivi d'une autre structure intense dans la polarisation π, structure qui peut être associée à la composante $3P_3$, mélangée à la composante $3D_2$. Les raies 3D et 4S donnent lieu respectivement à un doublet σ - π et à une structure dans la polarisation σ, assez faibles. Des structures analogues à celles de la raie 3P se retrouvent au voisinage des raies 4P et 5P, mais le recouvrement avec les raies D et S ne permet pas de discerner les composantes des différentes raies.

4.2.2 Champs électrique et magnétique parallèles

Les spectres de modulation de la polarisation, en présence de champs électrique et magnétique parallèles, sont assez profondément modifiés (figures IV.14, 15, 16 et 17). Dans les différentes orientations étudiées, les observations suivantes peuvent être effectuées :

- $\vec{E}$ // $\vec{H}$ // 001 (figures IV.14 et 15)

Dans un champ électrique constant E = 2 kV/cm, et pour des champs magnétiques croissants de 12 à 32 kG, on remarque :

. une faible diminution d'intensité et un léger déplacement vers les petites énergies de la structure additionnelle $3D_1$

. une intensification et un léger déplacement vers les petites énergies des composantes du doublet $3P_{1,2}$

. une augmentation d'intensité et un léger déplacement vers les grandes énergies de la composante $3P_3$

. une décomposition et une intensification des trois composantes de la raie 3D

. une inversion de polarisation de la raie 4S, observée dans la polarisation σ à champ faible, puis dans la polarisation π, où elle se renforce quand le champ magnétique augmente

. des variations assez importantes au voisinage des raies 4P et 5P, assez analogues à celles observées au voisinage de la raie 3P, mais le recouvrement important entre les différentes structures empêche une analyse plus détaillée.

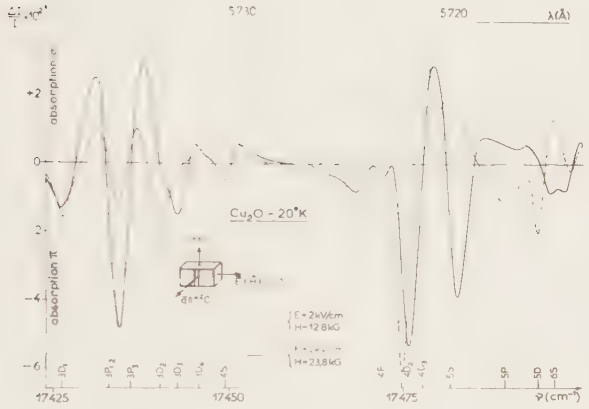


Figure IV.14 - Modulation de polarisation dans la série jaune de Cu_2O à 20°K et pour $\vec{E}$ // $\vec{H}$ // 001.

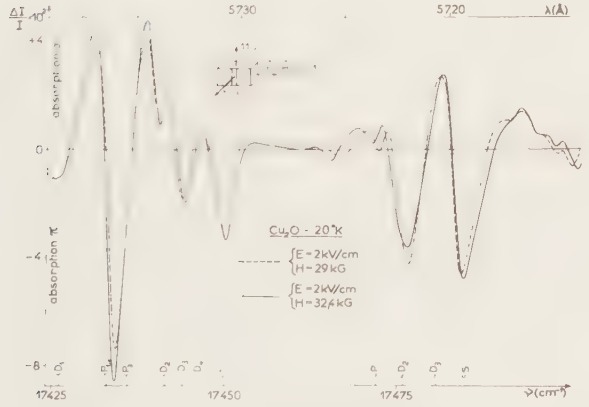


Figure IV.15 - Modulation de polarisation dans la série jaune de Cu_2O à 20°K et pour $\vec{E}$ // $\vec{H}$ // 001.

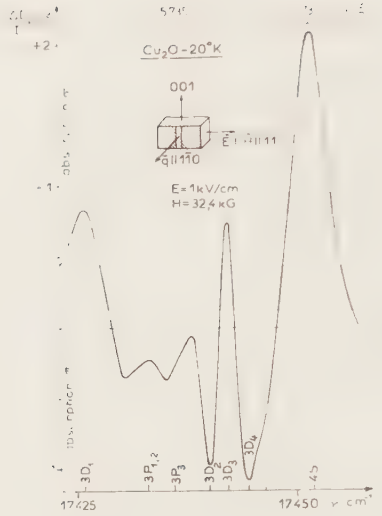


Figure IV.16 - Modulation de polarisation dans la série jaune de Cu_2O à 20°K et pour $\vec{E}$ // $\vec{H}$ // 110.

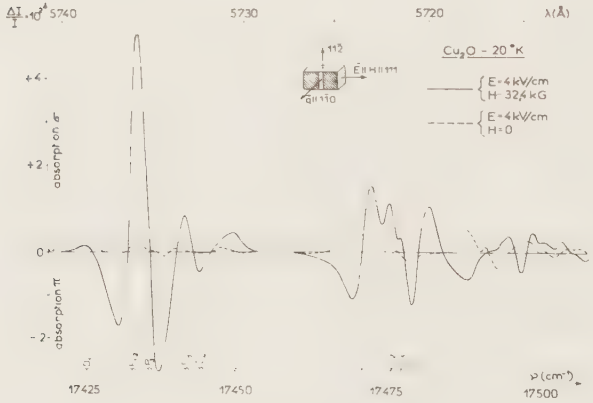


Figure IV.17 - Modulation de polarisation dans la série jaune de Cu_2O à 20°K et pour $\vec{E}$ // $\vec{H}$ // 111.

- $\vec{E}$ // $\vec{H}$ // 110 (figure IV.16)

. la structure $3D_1$ dans la polarisation σ est peu modifiée

. la structure mal résolue au niveau de 3P varie peu par rapport à la structure observée en champ magnétique seul

. la structure associée à la composante $3P_3$, observée dans la polarisation σ en champ magnétique seul, n'est visible dans la polarisation π que comme un minimum avant une forte composante 3D

. trois composantes du niveau 3D et la structure 4S sont fortement augmentées, une quatrième composante 3D, mal résolue, pourrait se traduire par un épaulement dans la dernière structure 3D.

- $\vec{E}$ // $\vec{H}$ // 111 (figure IV.17)

. la structure additionnelle $3D_1$ est diminuée et déplacée vers les petites énergies

. le doublet $\pi - \sigma$, noté $3P_{1,2}$ et associé à la raie 3P, est renforcé, surtout la composante σ, ainsi que la structure $3P_3$ dans la polarisation π

. les deux composantes 3D sont également renforcées, ainsi que la structure 4S

. au voisinage des raies 4P et 5P, plusieurs structures se superposent, les composantes des niveaux D et S étant assez fortement déplacées vers les grandes énergies.

La figure IV.18 montre le détail des effets observés au voisinage de la raie 3P en champs électrique et magnétique parallèles , mais pour des champs magnétiques plus faibles. On observe la structure $3D_2$ dans la polarisation σ (à 7,4 et 14,6 kG) avant qu'elle ne soit noyée et n'apparaisse plus que comme un épaulement faible à 21,6 kG. D'autre part, la raie 4S inverse sa polarisation : observée dans la polarisation π à 7,4 et 14,6 kG, elle apparaît dans la polarisation σ à 21,6 kG.

Une analyse spectrographique différentielle de ces mesures en champs électrique et magnétique parallèles a aussi été effectuée, ce qui a permis, dans certains cas, de discerner certaines composantes des spectres de modulation de polarisation. Les figures IV.19 et IV.20 représentent les résultats obtenus dans la géométrie $\vec{E}$ // $\vec{H}$ // 001, pour les deux polarisations $\vec{\varepsilon}$ // 001 et

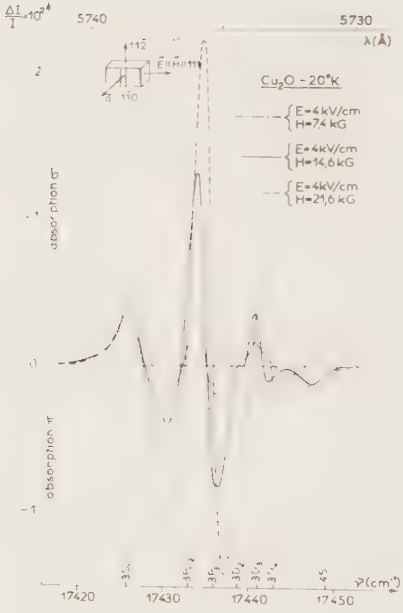


Figure IV.18 - Modulation de polarisation dans la série jaune de Cu_2O, à 20°K et pour $\vec{E} // \vec{H} // 111$.

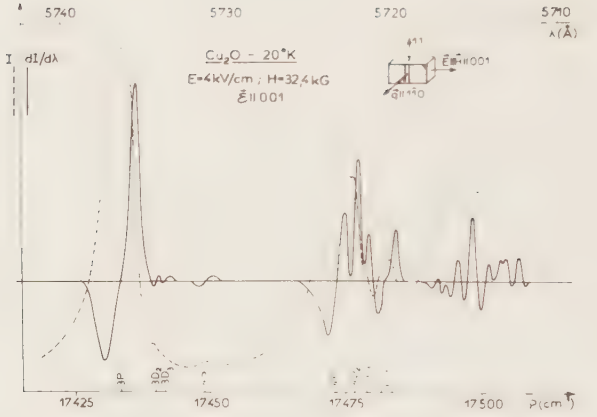


Figure IV.19 - Analyse spectrographique différentielle de la série jaune de Cu_2O à 20°K et pour $\vec{E}$ // $\vec{H}$ // 001, et $\vec{\varepsilon}$ // 001.

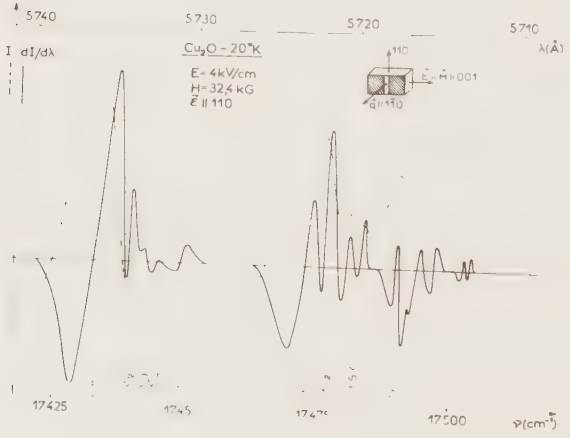


Figure IV.20 - Analyse spectrographique différentielle de la série jaune de Cu_2O à 20°K et pour $\vec{E}$ // $\vec{H}$ // 001, et $\vec{\varepsilon}$ // 110.

$\vec{\varepsilon}$ // 110. La décomposition anisotrope de la raie 3D, en trois composantes dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // 110, et en deux composantes seulement dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // 001, est nettement observée. Le dédoublement de la raie 4D est aussi très net. Par contre, il est difficile de suivre l'évolution des structures au-delà de la raie 5P.

En résumé, l'effet des champs électrique et magnétique parallèles est caractérisé par une forte stimulation des raies de structure fine S et D, et par une modification de la forme et de l'amplitude des structures "magnétiques" associées aux raies P. Cette stimulation des raies nS et nD est beaucoup plus importante que dans un champ électrique seul. Des déplacements relativement grands des différentes structures sont également mis en évidence.

4.3 Interprétation et discussion

Les effets du champ électrique sur la série jaune de Cu_2O ont été expliqués par Haken[30], à l'aide de la théorie des perturbations : le champ électrique étant une perturbation de parité impaire (qui supprime l'inversion), produit une hybridation entre les états de parités différentes. L'hybridation des états S et D (états pairs) avec les états P (états impairs) transfère aux transitions interdites vers les états S et D, un caractère partiel P, qui lève en partie leur interdiction. Les raies de structure fine S et D apparaissent donc dans le spectre (c'est-à-dire qu'elles sont stimulées) et se renforcent au détriment des raies P, qui diminuent d'intensité.

Quant au champ magnétique, il peut, en premier lieu, lever la dégénérescence du niveau dipolaire électrique Γ_{15}^-, pour donner un triplet Zeeman normal[97]. De plus, le champ magnétique, perturbation qui conserve l'inversion, peut hybrider des états de même parité : la dégénérescence globale des états P ($\Gamma_2^- + \Gamma_{12}^- + \Gamma_{15}^- + 2\Gamma_{25}^-$) peut être levée et des transitions vers des états de symétrie autre que Γ_{15}^- (excitons P dipolaires de la série jaune) peuvent apparaître. En effet, la représentation qui correspond au champ magnétique dans le groupe O_h étant Γ_{15}^+, les représentations des états P, autres que Γ_{15}^-, pourront s'hybrider avec le dipole électrique Γ_{15}^-

si le produit $\Gamma_i^- \times \Gamma_{15}^+$ contient la représentation Γ_{15}^-.

Or :

$$\Gamma_2^- \times \Gamma_{15}^+ = \Gamma_{25}^-$$

$$\Gamma_{12}^- \times \Gamma_{15}^+ = \Gamma_{15}^- + \Gamma_{25}^-$$

$$\Gamma_{25}^- \times \Gamma_{15}^+ = \Gamma_2^- + \Gamma_{12}^- + \Gamma_{15}^- + \Gamma_{25}^-$$

Nous pouvons en déduire que les états Γ_{12}^- et Γ_{25}^- qui appartiennent aux niveaux nP de la série jaune peuvent s'hybrider avec le dipole électrique Γ_{15}^-, sous l'action d'un champ magnétique. Par conséquent, le champ magnétique est susceptible de faire apparaître des raies nouvelles de symétrie Γ_{12}^- et Γ_{25}^-.

Nous discuterons essentiellement les résultats expérimentaux obtenus au voisinage de la raie 3P, les résultats obtenus au voisinage des raies 4P et 5P étant à peu près analogues, mais plus difficiles à analyser en détail à cause du recouvrement plus important entre les différentes structures.

Les expériences de modulation de la polarisation en champ électrique seul confirment les résultats antérieurs, obtenus en électroabsorption[96] : les raies nS sont dues à des transitions quadrupolaires électriques de symétrie Γ_{25}^+, les raies nD, plus complexes, sont sans doute dues à un mélange de transitions quadrupolaires électriques Γ_{12}^+ et Γ_{25}^+ et dipolaire magnétique Γ_{15}^+. Cependant, les résultats nouveaux, obtenus dans cette méthode de modulation de la polarisation, mettent en évidence une décomposition des raies nD.

Le fait qu'une structure additionnelle se trouve du côté des petites énergies par rapport aux raies principales 3P, 4P ..., mais n'est pas observée au voisinage de la raie 2P, montre que cette structure est probablement une composante du niveau D, d'où les notations $3D_1$, $4D_1$... . D'autre part, à champ nul, cette structure additionnelle présente un schéma de polarisation identique à celui des raies nS. Ceci nous conduit à attribuer cette composante D_1 à une transition quadrupolaire électrique de symétrie

Γ_{25}^{+} [99]. Sa position, assez éloignée des autres composantes D (séparée par une raie P), pourrait s'expliquer par une répulsion relativement importante entre les états nD et nS de même symétrie Γ_{25}^{+}, les raies S et D étant très voisines. Cependant, il faut noter que les structures $3D_1$ et 4S n'ont pas le même comportement quand on applique un champ électrique ou des champs électrique et magnétique parallèles, ce qui peut signifier que le niveau correspondant à la structure $3D_1$ est plus complexe.

Nous n'observons pas d'effet notable du champ électrique sur la raie 3P, probablement parce que le champ électrique ne peut lever la dégénérescence de ce niveau qu'au deuxième ordre de perturbation (loi en E^4). En présence d'un champ magnétique, on n'observe pas le triplet Zeeman normal des niveaux P de symétrie Γ_{15}^{-}, mais une structure de doublet est nettement mise en évidence. Ce doublet de la raie 3P n'est observé qu'à partir d'un champ magnétique d'environ 60 kG dans les expériences conventionnelles, alors que le triplet n'apparaît qu'aux environs de 90 kG [97]. En champs parallèles, on n'observe que de faibles variations d'intensité et de petits déplacements vers les petites énergies des composantes du doublet, par rapport aux résultats obtenus en champ magnétique seul.

La composante $3P_3$, observée dans des champs magnétiques supérieurs à 20 kG, semble apparaître plus rapidement en champs parallèles (fig. IV.14); ceci résulte probablement du recouvrement des structures correspondant aux raies $3P_3$ et $3D_2$. En champs parallèles , cette composante $3P_3$ augmente et se déplace vers les petites énergies, par rapport à sa position en champ magnétique seul. D'après son schéma de polarisation, cette composante $3P_3$ pourrait être attribuée à une transition vers l'état P de symétrie Γ_{25}^{-} [100].

En ce qui concerne les raies 3D, la décomposition du niveau en champ électrique seul n'est pas toujours très nette, et cette décomposition est assez complexe en champs électrique et magnétique parallèles. Cependant, une analyse détaillée des résultats expérimentaux, dans les différentes géométries, permet une tentative d'interprétation des diverses composantes. En champ électrique seul, la composante notée $3D_2$ est la seule à être

nettement observée dans les trois orientations. Les polarisations respectives de la composante $3D_2$, $\vec{\varepsilon}$ // 001 (π), $\vec{\varepsilon}$ // 110 (π), $\vec{\varepsilon}$ // 111 (π), quand le champ électrique est dirigé suivant les axes 001, 110 et 111, sont compatibles avec la seule symétrie Γ_1^+, suivant les règles de sélection dans les sous-groupes C_{4v}, C_{2v} et C_{3v} des tableaux II-8, 9 et 10, respectivement. Mais la transition vers un état Γ_1^+, d'ordre plus élevé que les transitions quadrupolaires électriques et dipolaire magnétique, est probablement beaucoup plus faible, ce qui est incompatible avec l'amplitude assez grande de la structure $3D_2$. En ne considérant que les orientations $\vec{E}$ // 001 et $\vec{E}$ // 110, nous constatons que les polarisations observées pour cette composante $3D_2$ sont compatibles avec la symétrie Γ_{12}^+. Cette symétrie Γ_{12}^+ donnerait une structure dans la polarisation σ ($\vec{\varepsilon}$ // 11$\bar{2}$) dans l'orientation $\vec{E}$ // 111, et non dans la polarisation π, comme on l'observe expérimentalement (fig. IV.9). Cependant, ce dernier résultat pourrait être dû au fait que le champ électrique effectif est probablement beaucoup plus faible que la valeur moyenne indiquée E = 4 kV/cm. En effet, dans cette même figure, la structure 4S est légèrement diminuée, dans la polarisation σ, par rapport à la structure à champ nul, alors que, conformément aux résultats antérieurs[45,96], on devrait observer cette structure 4S dans la polarisation π, sous l'effet du champ électrique (cette inversion est d'ailleurs effectivement observée sur la raie 5S). De plus, nous avons remarqué dans la figure IV.18 que, en champs électrique et magnétique parallèles, mais pour des champs magnétiques assez faibles (H = 7,4 et 14,6 kG), on observe la structure $3D_2$ dans la polarisation σ, alors que la raie 4S apparaît dans la polarisation π. Enfin, la polarisation inversée à champ nul des structures $3D_2$ et 4S (fig. IV.8 et 9), fournit un argument supplémentaire pour interpréter la raie $3D_2$ comme une raie quadrupolaire électrique de symétrie Γ_{12}^+. En effet, les mesures antérieures[96] ont montré que les raies nS étaient dues à des transitions quadrupolaires électriques de symétrie Γ_{25}^+, et on sait aussi que, à champ nul, les deux quadrupoles électriques Γ_{12}^+ et Γ_{25}^+ ont un schéma de polarisation inversé[97].

L'identification des symétries des composantes $3D_3$ et $3D_4$ est beaucoup plus délicate, les résultats obtenus ne permettent

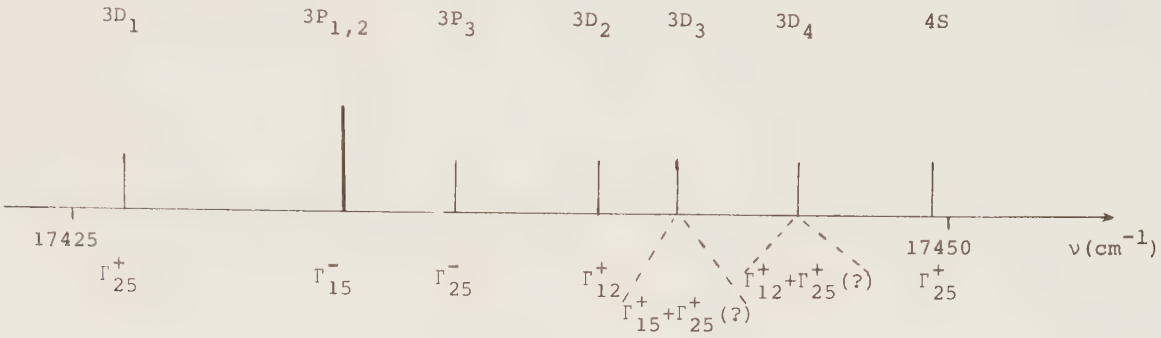


Tableau IV-4

Symétries attribuées aux différentes composantes des niveaux excitoniques au voisinage de la raie 3P de la série jaune de Cu_2O.

pas de retenir une seule symétrie. L'analyse des schémas de polarisation montre que ces composantes peuvent provenir de mélanges entre les symétries Γ_{15}^{+} et Γ_{25}^{+} pour $3D_3$, Γ_{12}^{+} et Γ_{25}^{+} pour $3D_4$. Cette identification très incomplète des composantes $3D_3$ et $3D_4$ peut paraître imprécise et incertaine, mais, si l'on considère la dégénérescence d'ordre 20 des niveaux D, cette étude apporte des informations qui permettent de clarifier quelque peu ce problème.

Les effets observés sur la raie 4S confirment à peu près les résultats antérieurs[96], sauf dans l'orientation $\vec{E} \,//\, 111$, dont nous avons déjà parlé. Il faut ajouter que cette structure 4S, pour laquelle on observe de fréquentes inversions de polarisation, pourrait également être décomposée. Si nous n'avons jamais observé de structure de doublet bien définie, dans toutes les orientations, les signaux dans la polarisation perpendiculaire aux champs sont plus larges que dans la polarisation parallèle aux champs : une structure de doublet non résolu est très probable. De plus, cette structure de doublet est mise en évidence dans le cas de la raie 5S (fig. IV.18 et 19). Ceci rejoint l'observation d'un doublet de la raie 3S en champ électrique seul, effectuée par Monozon et coll.[101], avec une technique de modulation de la polarisation de la lumière, analogue à celle que nous avons utilisée.

Le tableau IV-4 résume le schéma de décomposition des différents niveaux excitoniques autour de la raie 3P, ainsi que les symétries que l'on peut attribuer aux diverses composantes.

La forte intensification des raies de structure fine nS et nD en champs parallèles, plus forte qu'en champ électrique seul, pourrait s'expliquer par une dépendance en EH, au moins dans des champs faibles, car une saturation est observée dans les champs forts. Cependant, une théorie de perturbations au second ordre n'explique pas les polarisations observées. Un développement de la théorie et des expériences complémentaires, en particulier en champs croisés, permettront peut-être de mieux expliquer les effets observés expérimentalement.

CHAPITRE V

ETUDE EXPERIMENTALE DU SPECTRE D'ELECTROREFLEXION DE Cu_2O

1. Introduction

L'étude des spectres d'absorption des séries excitoniques bleue et violette de Cu_2O nécessite la préparation de lames très minces, de l'ordre de 1000 Å et moins, d'épaisseur, déposées sur un support[87,52]. La différence de contraction du support et de l'échantillon produit des tensions qui se traduisent par un dédoublement de la raie n = 1 bleue (fig. V.1), et parfois des deux raies n = 1, bleue et violette[52]. De plus, la technique de préparation de ces lames minces, par oxydation à basse température (300-500°C) d'une couche de cuivre sublimée sur une lame de quartz, donne des échantillons très imparfaits : la formation d'oxyde cuivrique CuO est très probable et il peut rester du cuivre non oxydé, en particulier, au contact du support[10]. A cause de la forte absorption dans cette région du spectre ($\sim 10^5$ cm^{-1}), les raies excitoniques de première classe des séries bleue et violette sont accompagnées par des anomalies de réflexion prononcées[102]. Dans le spectre de réflexion d'un échantillon épais (fig. V.2), on observe les rayons restants et manquants dus aux raies n = 1, ainsi qu'une légère anomalie provenant des termes n = 2 des deux séries. Nous avons donc préféré étudier l'effet du champ électrique sur le spectre de réflexion d'échantillons épais. En outre, il est alors possible d'étudier les effets de polarisation dans ces spectres d'électroréflexion en utilisant des monocristaux orientés. Notons que les séries excitoniques jaune et verte étant de deuxième classe (absorption plus faible, de l'ordre de 10^2 à 10^3 cm^{-1}), on n'observe pas de telles anomalies de réflexion associées aux raies de ces deux séries. Aucun effet du champ électrique n'a pu être détecté en électroréflexion dans ces deux séries.

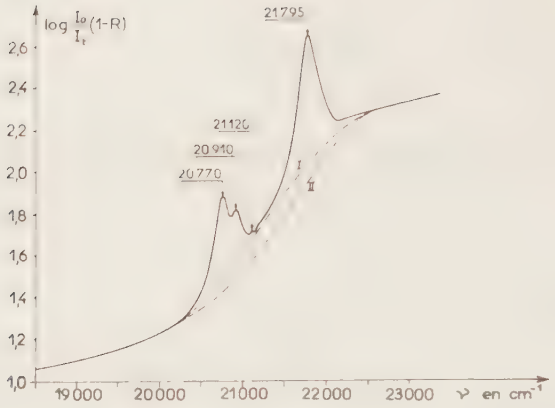


Figure V.1 - Spectre d'absorption d'une lame mince de Cu_2O à 20°K.

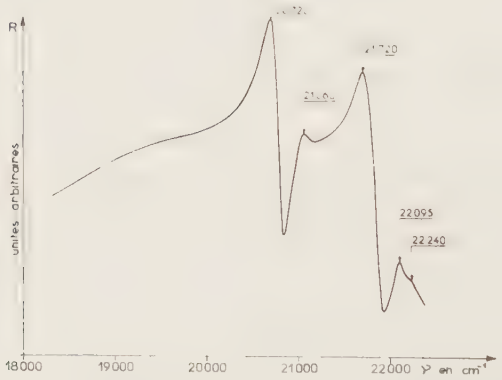


Figure V.2 - Spectre de réflexion d'un échantillon épais de Cu_2O à 4,2°K.

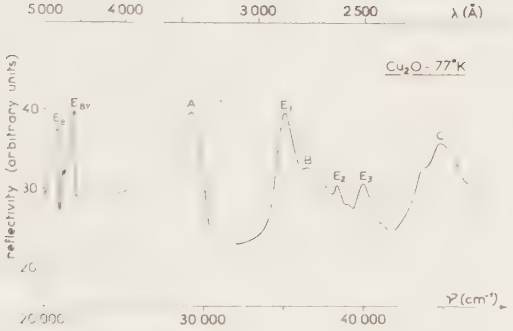


Figure V.3 - Spectre de réflexion de Cu_2O à 77°K, d'après S. Brahms et S. Nikitine[53].

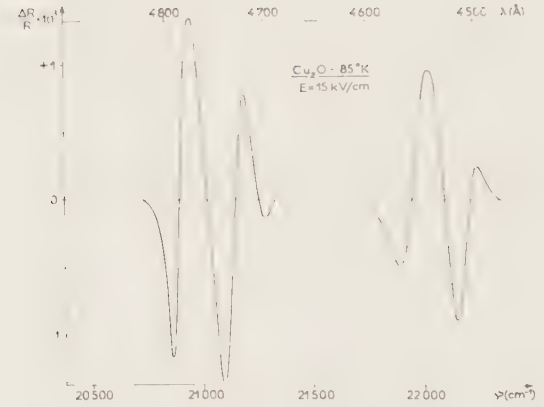


Figure V.4 - Spectre d'électroréflexion des séries bleue et violette de Cu_2O à 85°K et dans un champ électrique E = 15 kV/cm.

Les spectres d'absorption et de réflexion de Cu_2O, étudiés dans l'ultra-violet par Brahms et Nikitine[53], présentent de nombreuses singularités (fig. V.3). Dans cette figure, E_B et E_{BV} sont les anomalies de réflexion associées aux raies excitoniques n = 1 bleue et violette. Les pics E_1, E_2 et E_3, relativement étroits, varient notablement avec la température, et de ce fait, ils ont été attribués à des transitions excitoniques provenant de bandes de valence plus profondes. Ces mêmes auteurs ont aussi suggéré que le pic A qui varie également assez fortement avec la température pourrait être attribué à une transition excitonique, alors que les pics B et C, dont la variation thermique est beaucoup moins prononcée, pourraient être dus à des transitions interbandes.

Une étude détaillée des spectres d'électroréflexion (ER) de Cu_2O peut fournir des renseignements nouveaux sur la nature de ces différentes singularités (transitions excitoniques ou interbandes) et sur leur localisation dans le schéma des bandes.

2. Effets du champ électrique sur les séries excitoniques bleue et violette

Le spectre d'électroréflexion à 85°K, au voisinage des séries excitoniques bleue et violette, est représenté sur la figure V.4 . Ce spectre est principalement caractérisé par deux groupes de structures, à peu près analogues, situées autour de 21000 et 22000 cm^{-1}, positions qui correspondent aux deux séries excitoniques, bleue et violette.

Dans la série bleue, deux pics intenses, négatif et positif, à peu près symétriques, sont situés à 20865 cm^{-1} et 20940 cm^{-1} (4793 et 4775 Å), le passage à zéro étant à 20897 cm^{-1} (4785 Å). Ces deux pics correspondent à la raie excitonique n = 1 dont les rayons restant et manquant sont situés à 20790 cm^{-1} et 20905 cm^{-1} (4810 et 4784 Å). On observe un autre pic négatif intense à 21093 cm^{-1} (4741 Å) et un pic positif moins marqué à 21190 cm^{-1} (4719 Å); ces pics sont associés à la raie excitonique n = 2 bleue dont le rayon restant est à 21120 cm^{-1} (4735 Å). Enfin, un signal négatif faible se trouve à 21282 cm^{-1} (4699 Å).

Dans la région violette, on observe un pic négatif à 21887 cm^{-1} (4569 Å) et un pic positif plus prononcé à 22020 cm^{-1} (4541 Å), le passage au zéro étant à 21945 cm^{-1} (4557 Å). Ces deux pics sont associés à la raie n = 1 violette, dont les rayons restant et manquant sont situés à 21810 et 21992 cm^{-1} (4585 et 4547 Å). Le pic négatif à 22150 cm^{-1} (4515 Å), aussi prononcé que le pic positif précédent, et un pic positif beaucoup plus faible à 22235 cm^{-1} (4497 Å) sont associés à la raie excitonique n = 2, dont le rayon restant est à 22182 cm^{-1} (4508 Å).

Les spectres d'électroréflexion des séries bleue et violette de Cu_2O ont été étudiés en détail en fonction du champ électrique, de la température et de la polarisation de la lumière. Les résultats obtenus sont exposés ci-dessous.

2.1 Spectres d'électroréflexion des séries bleue et violette en fonction du champ électrique

Les figures V.5 et V.6 représentent les spectres d'électroréflexion des séries bleue et violette de Cu_2O. Ces mesures ont été effectuées à 85°K avec un échantillon monocristallin, d'épaisseur 500 microns, soumis à des champs électriques variant de 2,5 à 40 kV/cm.

A champ faible (E < 10 kV/cm), les structures correspondant à la raie n = 2 bleue sont nettement plus prononcées que les structures associées à la raie n = 1 (fig. V.5). La figure V.7 reprend le spectre d'électroréflexion dans un champ E = 5 kV/cm pour bien montrer ce phénomène. On remarque nettement sur cette figure, le changement de pente du signal autour de 21000 cm^{-1}, changement de pente qui correspond au raccordement des structures associées aux raies n = 1 et n = 2. Mais, contrairement à la raie n = 2 bleue, le signal positif associé à la raie n = 2 violette n'est pas nettement plus marqué que les signaux associés à la raie n = 1.

Lorsque le champ électrique augmente, les structures associées aux raies n = 1 augmentent beaucoup plus fortement que celles associées aux raies n = 2. Dans un champ E = 10 kV/cm, les deux signaux dans le bleu sont à peu près équivalents (fig. V.5);

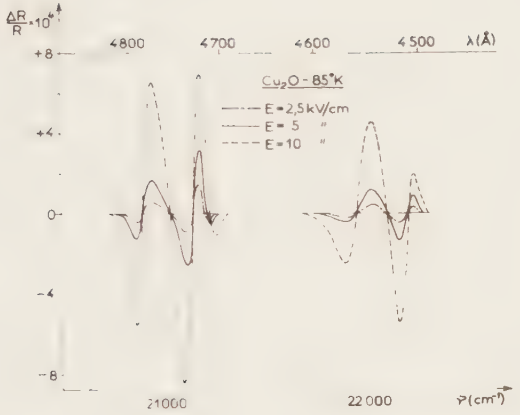


Figure V.5 - Spectres d'électroréflexion des séries bleue et violette de Cu_2O à 85°K, dans des champs électriques faibles.

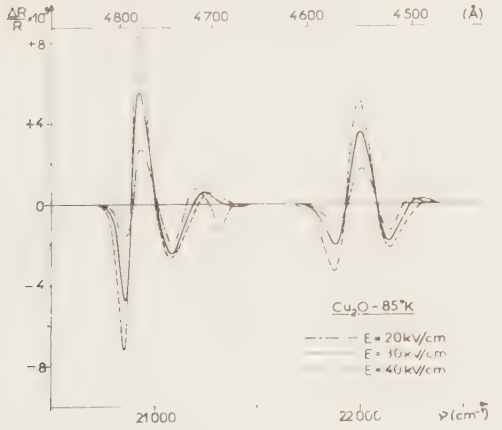


Figure V.6 - Spectres d'électroréflexion des séries bleue et violette de Cu_2O à 85°K, dans des champs électriques plus intenses.

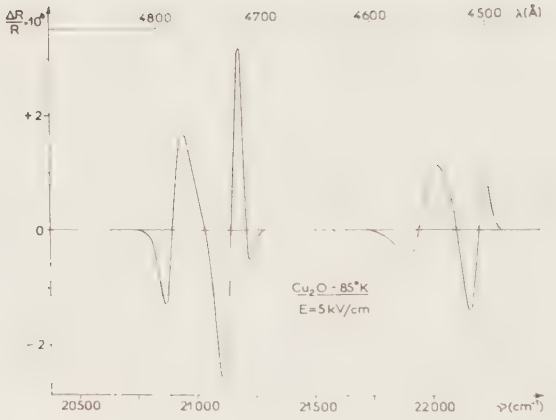


Figure V.7 - Spectre d'électroréflexion des séries bleue et violette de Cu_2O à 85°K dans un champ électrique E = 5 kV/cm.

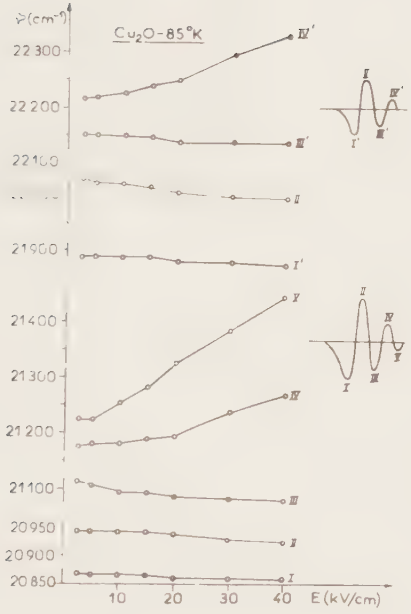
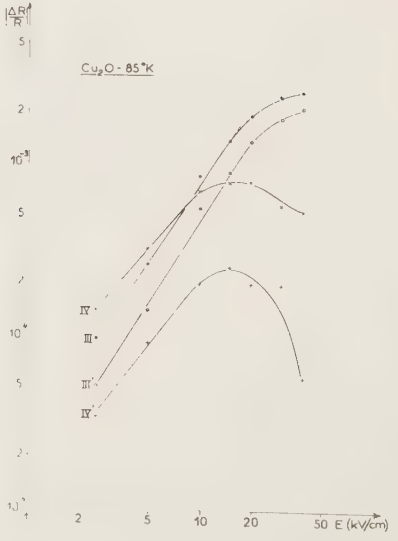


Figure V.8 - Positions des pics d'électroréflexion des raies bleues et violettes de Cu_2O à 85°K en fonction du champ électrique.

Figure V.9 - Amplitudes des pics d'électroréflexion des raies n = 1 bleue et violette de Cu_2O, à 85°K en fonction du champ électrique.

Figure V.10 - Amplitudes des pics d'électroréflexion des raies n = 2 bleue et violette à 85°K, en fonction du champ électrique.



pour E = 15 kV/cm, la structure associée à la raie n = 1 est plus prononcée que celle associée à la raie n = 2 (fig. V.4).

Dans des champs assez intenses (fig. V.6), une saturation et un élargissement considérable des structures associées aux raies n = 2 sont observés, alors que les structures associées aux raies n = 1 continuent à se renforcer.

Nous avons représenté sur la figure V.8 les positions des pics d'ER observés, en fonction du champ électrique . Les différents pics négatifs et positifs, notés I, II, III et IV dans la série bleue, ayant un comportement à peu près identique à celui des pics I', II', III' et IV' correspondants de la série violette, nous examinerons uniquement le comportement des pics d'ER des raies bleues. Les pics I, II et III se déplacent vers les petites énergies d'environ 10, 20 et 30 cm^{-1}, respectivement. Mais les pics IV et V se déplacent beaucoup plus fortement vers les grandes énergies d'environ 100 et 220 cm^{-1}. La structure associée à la raie n = 1 (pics I et II) se déplace donc vers les petites énergies, sans variation importante de sa largeur. Au contraire, la structure associée à la raie n = 2 s'élargit considérablement, surtout à partir d'un champ E = 20 kV/cm; il en est de même pour la faible oscillation V qui se déplace notablement vers les grandes énergies.

Nous avons porté sur une courbe en coordonnées logarithmiques les amplitudes (en valeur absolue) des pics I, I', II et II' (fig. V.9) et III, III', IV et IV' (fig. V.10), en fonction du champ électrique. On constate que les points représentatifs des pics associés aux raies n = 1 s'alignent sur des droites pratiquement parallèles. La pente des différentes droites obtenues est de l'ordre de 1,9, ce qui indique une dépendance quadratique des signaux en fonction du champ électrique (fig. V.9). Par contre, les signaux associés aux raies n = 2 ont un comportement beaucoup plus complexe (fig. V.10). L'amplitude des pics négatifs III et III' croît linéairement jusqu'à un champ de 15 ou 20 kV/cm, puis se sature, mais la pente des droites est seulement de l'ordre de 1,5 . Pour les pics IV et IV', la saturation est encore plus rapide et à partir de 20 kV/cm, on observe une diminution de l'amplitude de ces pics, et la pente de la partie linéaire n'est que de l'ordre de 1,1 .

2.2 Spectres d'électroréflexion des séries bleue et violette en fonction de la température

Les spectres d'ER des séries bleue et violette de Cu_2O dans un champ électrique E = 20 kV/cm, à 85°K et à 4,2°K, sont représentés sur la figure V.11 . On observe une variation importante de l'amplitude des structures associées aux raies n = 1 (variation d'un facteur 2 entre 85°K et 4,2°K). On constate aussi un déplacement d'environ 15 cm^{-1} vers les petites énergies quand la température décroît. Mais on n'observe pratiquement pas de variation d'amplitude pour les structures associées aux raies n = 2, alors que le déplacement du pic négatif de ces structures est du même ordre que pour les raies n = 1. On peut noter également que la séparation d'énergie entre les pics négatif et positif associés aux raies n = 1 diminue entre 85°K et 4,2°K (de 70 à 60 cm^{-1} pour la raie n = 1 bleue, de 128 à 108 cm^{-1} pour la raie n = 1 violette), ceci provient de la diminution de la largeur de raie avec la température.

2.3 Polarisation des raies bleues et violettes

Les effets d'anisotropie des spectres d'ER pouvant résulter de l'application du champ électrique sont étudiés pour différentes orientations du champ électrique et de la polarisation de la lumière par rapport aux axes principaux des cristaux orientés. La lumière étant dirigée suivant un axe $1\bar{1}0$ du cristal, le champ électrique est appliqué successivement suivant les trois axes principaux 001 (C_4), 110 (C_2) et 111 (C_3). Les figures V.12, 13 et 14 présentent les résultats obtenus dans les trois géométries du champ. Les observations suivantes peuvent être faites :

- $\vec{E}$ // 001 (fig. V.12)

Les structures associées aux raies n = 1 bleue et violette dans les polarisations parallèle et perpendiculaire au champ sont déplacées l'une par rapport à l'autre, d'environ 10 cm^{-1}. De plus, l'amplitude des pics dans les deux polarisations est légèrement différente, les structures dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // 001 sont un peu plus intenses que dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // 110.

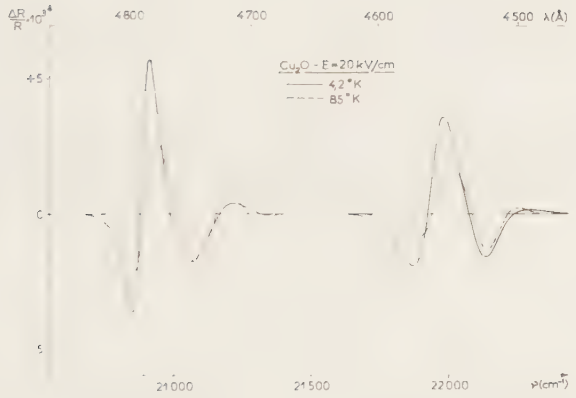


Figure V.11 - Spectres d'électroréflexion des séries bleue et violette de Cu_2O à 85°K et 4,2°K, dans un champ électrique E = 20 kV/cm.

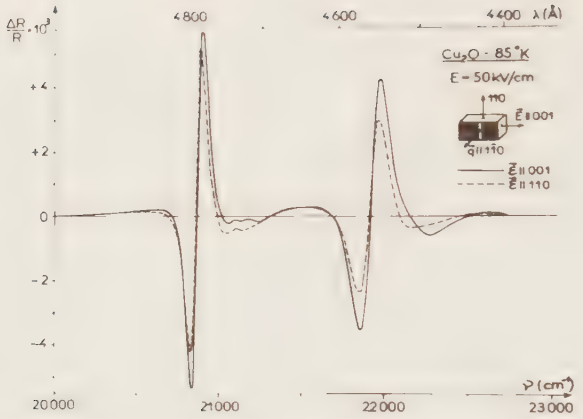


Figure V.12 - Spectres d'électroréflexion des séries bleue et violette de Cu_2O à 85°K, pour $\vec{E}$ // 001.

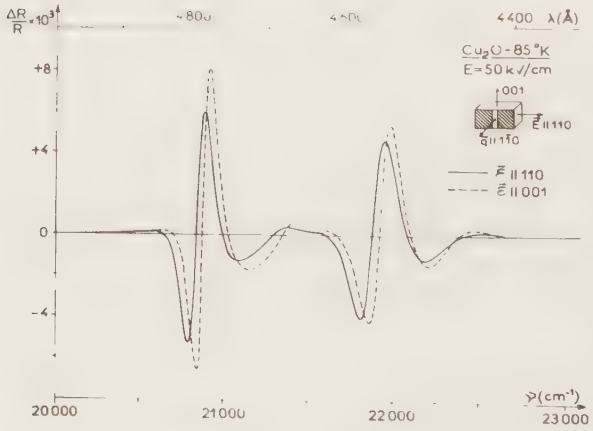


Figure V.13 - Spectres d'électroréflexion des séries bleue et violette de Cu_2O à 85°K, pour $\vec{E}$ // 110.

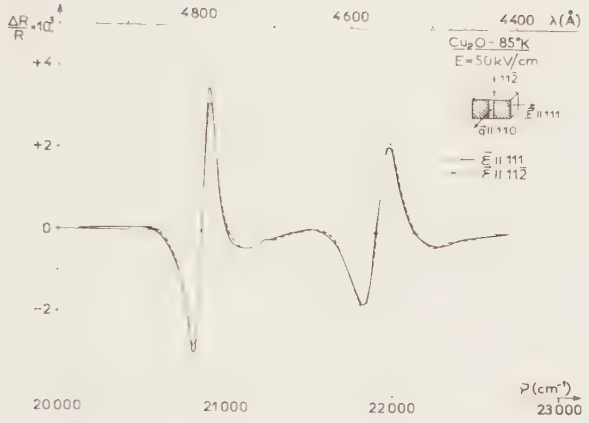
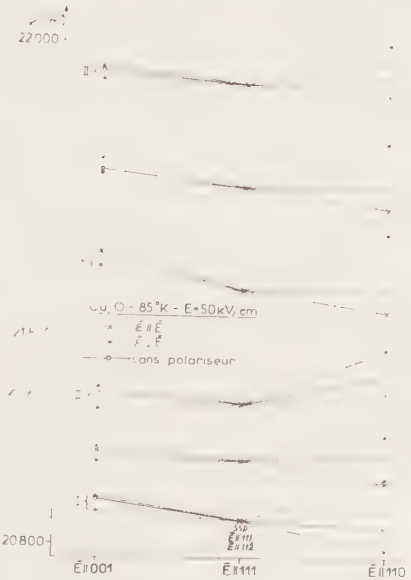


Figure V.14 - Spectres d'électroréflexion des séries bleue et violette de Cu_2O à 85°K, pour $\vec{E}$ // 111.

Figure V.15 - Positions des pics et des passages à zéro des structures d'électroréflexion des raies n = 1 bleue et violette en fonction de l'orientation du champ électrique et de la polarisation de la lumière.



- $\vec{E}$ // 110 (figure V.13)

Le déplacement entre les structures dans les deux polarisations parallèle et perpendiculaire au champ est plus important que dans l'orientation précédente. Les structures associées aux raies n = 1 dans la polarisation $\vec{\epsilon}$ // 001 sont déplacées d'environ 40 cm^{-1} vers les grandes énergies par rapport à ces structures dans la polarisation $\vec{\epsilon}$ // 110. On retrouve aussi une légère différence d'intensité entre les structures différentielles dans les deux polarisations.

- $\vec{E}$ // 111 (figure V.14)

Contrairement aux deux autres orientations, on n'observe aucun déplacement entre les structures, dans les deux polarisations parallèle et perpendiculaire au champ électrique. Aux erreurs expérimentales près, on ne détecte pas non plus de différence d'intensité entre les structures dans les deux polarisations.

Les positions des pics d'électroréflexion I et II, associés à la raie n = 1 bleue, I' et II', associés à la raie n = 1 violette, ainsi que les positions des passages au zéro, sont représentées sur la figure V.15, en fonction de l'orientation du champ électrique. On constate aussi, dans cette figure, que la structure différentielle associée à la raie n = 1 violette a un comportement à peu près identique à celui de la structure associée à la raie n = 1 bleue.

3. Spectres d'électroréflexion de Cu_2O dans l'ultra-violet[103]

Un spectre d'électroréflexion complet, entre 20000 et 50000 cm^{-1} (5000 à 2000 Å), à 85°K et dans un champ électrique E = 60 kV/cm, est représenté sur la figure V.16 . Dans cette figure, les pics et les singularités peu prononcées de réflexion de la figure V.3 sont indiqués par des flèches et des tirets, respectivement. Les principales caractéristiques de ce spectre d'ER sont les suivantes :

- deux structures très intenses (réduites d'un facteur 100 sur cette figure) sont observées au voisinage des raies excitoniques bleues et violettes; ces structures ont été étudiées en détail

dans le paragraphe précédent

- trois signaux relativement intenses sont observés au voisinage des pics de réflexion E_1, E_2 et E_3; les pics négatifs d'ER coïncident à peu près avec les positions des maximas correspondants de réflexion

- une structure assez intense, mais très large, centrée à 30000 cm^{-1} (3330 Å) correspond au pic A, mais la position du pic négatif d'ER est déplacée d'environ 450 cm^{-1} (50 Å) vers les grandes énergies, par rapport au maximum de réflexion (29200 cm^{-1}), le pic positif d'ER beaucoup plus intense se situe à environ 30300 cm^{-1}, c'est-à-dire à proximité du rayon manquant

- d'autres structures différentielles sont également observées, mais elles sont beaucoup plus faibles : avant la structure A, deux signaux très faibles à 26750 cm^{-1} et 28100 cm^{-1} (3740 et 3560 Å) ne correspondent à aucune singularité marquée du spectre de réflexion; au contraire, les structures d'ER faibles entre 42000 et 46000 cm^{-1} (2400 à 2150 Å) sont probablement reliées au maximum de réflexion C et à ses singularités.

Pour identifier éventuellement ces structures, nous avons étudié les variations de ce spectre d'électroréflexion ultra-violet, en fonction du champ électrique, de la température et de la polarisation de la lumière.

3.1 Spectres d'électroréflexion de Cu_2O dans l'ultra-violet en fonction du champ électrique

Les spectres d'électroréflexion de Cu_2O dans l'ultra-violet, à 85°K et pour différents champs électriques, sont représentés sur les figures V.17 et 18. Les observations suivantes peuvent être effectuées :

- les structures faibles à 26750 et 28100 cm^{-1} ne varient pratiquement avec le champ (fig. V.17)

- les deux pics principaux négatif et positif de la structure A augmentent dans le même rapport quand le champ croît, mais la loi de variation n'est pas quadratique, l'exposant étant de l'ordre de 1,6 (fig. V.17)

- les pics négatif et positif de la structure E_1 augmentent

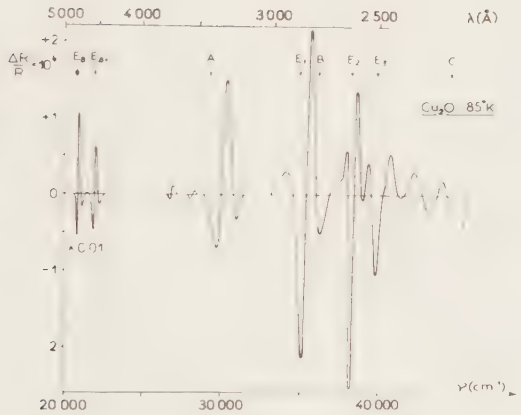


Figure V.16 - Spectre d'électroréflexion de Cu_2O à 85°K et dans un champ électrique E = 60 kV/cm.

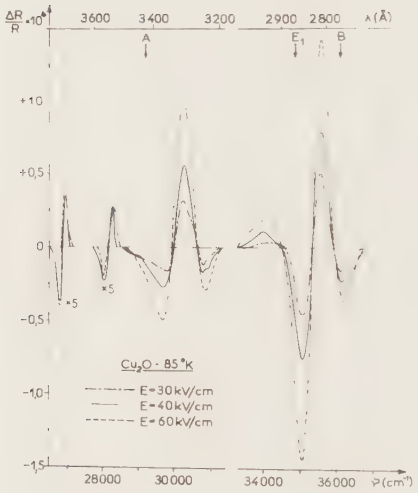


Figure V.17

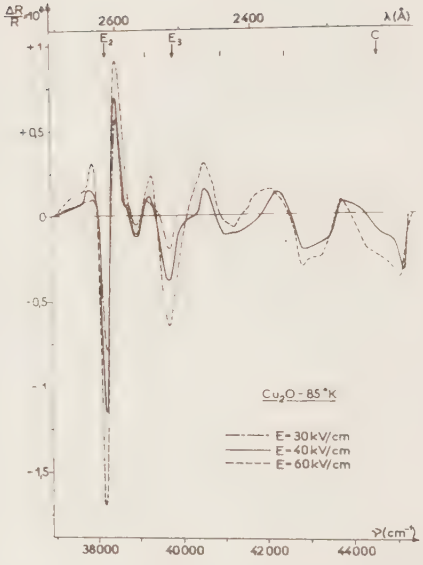


Figure V.18

Spectres d'électroréflexion de Cu_2O à 85°K dans l'ultra-violet en fonction du champ électrique.

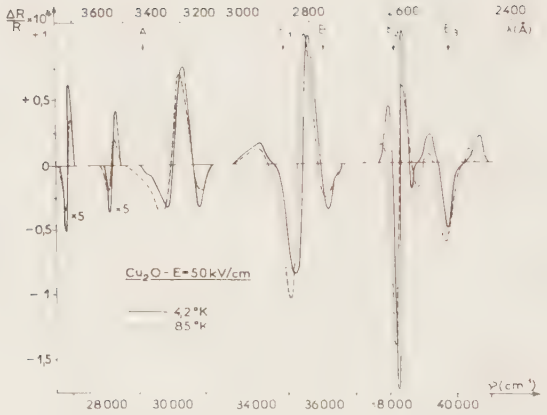


Figure V.19 - Spectres d'électroréflexion de Cu_2O dans l'ultra-violet à 85°K et 4,2°K, dans un champ électrique E = 50 kV/cm.

différemment avec le champ électrique : la structure demeure à peu près symétrique, mais le pic négatif un peu moins intense que le pic positif à champ faible, devient un peu plus intense que le pic positif dans les champs plus forts; les lois de variation de ces deux pics négatif et positif ont respectivement des exposants de 1,65 et 1,5 (fig. V.17)

- l'amplitude du pic négatif de la structure E_2 croît avec le champ électrique, mais la loi de variation en fonction du champ se rapproche d'une loi linéaire, l'exposant étant de l'ordre de 1,1 ; le pic positif, de son côté, varie peu avec le champ électrique (fig. V.18)

- l'amplitude du pic négatif de la structure E_3 augmente fortement jusqu'à 50 kV/cm, puis se sature à partir de 60 kV/cm; avant saturation, la loi de variation en fonction du champ électrique a un exposant d'environ 2,2 (fig. V.18)

- les structures assez mal résolues entre 41000 et 44000 cm^{-1} ne présentent pas de variation d'intensité suffisante pour être analysée (fig. V.18).

3.2 Spectres d'électroréflexion de Cu_2O dans l'ultra-violet en fonction de la température

Les spectres d'électroréflexion ultra-violets de Cu_2O, dans un champ électrique E = 50 kV/cm et aux températures de 85°K et 4,2°K, sont représentés sur la figure V.19 . Cette figure montre que toutes les structures différentielles ne se comportent pas de la même manière :

- les deux structures faibles à 26750 et 28100 cm^{-1} augmentent d'intensité entre 85°K et 4,2°K; en raison de leur très faible amplitude, un éventuel déplacement ne peut être évalué avec exactitude

- l'amplitude des deux structures A et E_1 ne varie pratiquement pas, mais les deux structures subissent un déplacement notable vers les grandes énergies à 4,2°K (de l'ordre de 100 cm^{-1})

- la structure E_2 augmente et elle est déplacée d'environ 50 cm^{-1} vers les grandes énergies à 4,2°K; par ailleurs, à cette température de 4,2°K, sa largeur diminue un peu, comme les raies bleues et violettes

- le pic négatif associé à la singularité E_3 ne présente pas de variation d'intensité notable, mais il se déplace d'environ 25 cm^{-1}

vers les grandes énergies à 4,2°K.

Remarquons que les structures d'ER associées aux pics A, E_1, E_2 et E_3 se déplacent vers les grandes énergies quand la température diminue, alors que nous avons noté un déplacement en sens contraire pour les structures différentielles associées aux raies bleues et violettes.

3.3 Polarisation des raies dans l'ultra-violet

Les effets de polarisation dans les spectres d'électro-réflexion ultra-violets de Cu_2O sont étudiés avec des monocristaux orientés, pour différentes orientations du champ électrique ($\vec{E}$ // 001, $\vec{E}$ // 110 et $\vec{E}$ // 111) et pour différentes polarisations de la lumière, dirigée suivant un axe $1\bar{1}0$ (C_2) du cristal. Les résultats suivants ont été obtenus dans les différentes géométries :

- $\vec{E}$ // 001 (figures V.20 et 21)

. les structures faibles situées à 26750 et 28100 cm^{-1} ne sont pratiquement pas modifiées dans les deux cas de polarisation

. les structures associées aux pics A, E_1, E_2 et E_3 présentent une anisotropie plus ou moins marquée dans les deux polarisations, ce qui se traduit par un déplacement et une variation d'intensité des structures différentielles : les signaux observés pour $\vec{\varepsilon}$ // 001 sont déplacés vers les grandes énergies d'environ 70 cm^{-1}, 45 cm^{-1}, 25 cm^{-1} et 13 cm^{-1} pour les structures A, E_1, E_2 et E_3, respectivement; les signaux dans la polarisation parallèle au champ sont légèrement plus intenses que les signaux dans l'autre polarisation pour les structures A, E_1 et E_3, mais l'inverse est observé pour la structure E_2.

- $\vec{E}$ // 110 (figures V.22 et 23)

. les structures à 26750 et 28100 cm^{-1} sont environ deux fois plus fortes que dans les autres orientations; en outre, les signaux correspondants sont décalés d'environ 60 cm^{-1} dans les deux cas de polarisation

. le comportement de la structure d'ER associée au pic A est assez complexe dans les deux polarisations : les signaux obtenus se différencient par le déplacement en sens inverse des pics

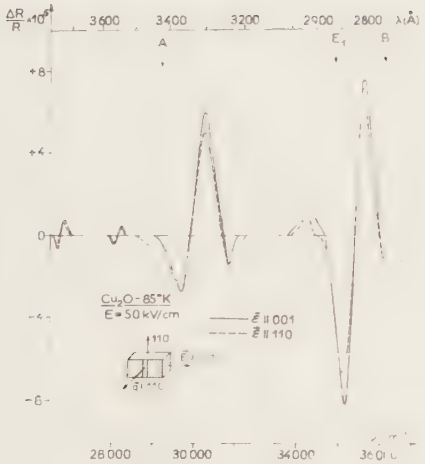


Figure V.20

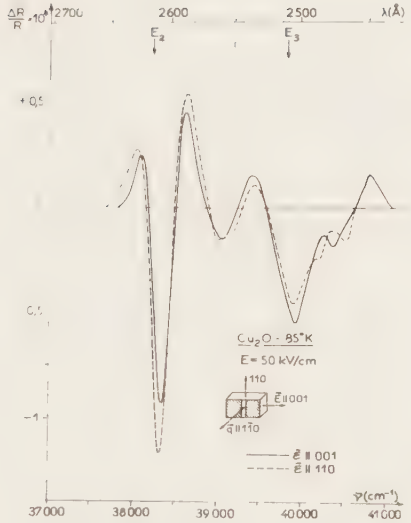


Figure V.21

Spectres d'électroréflexion de Cu_2O dans l'ultra-violet à 85°K et pour $\vec{E}$ // 001.

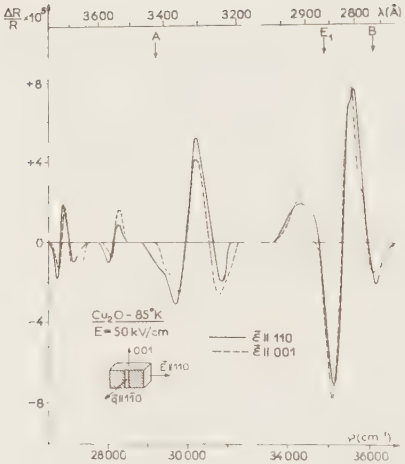


Figure V.22

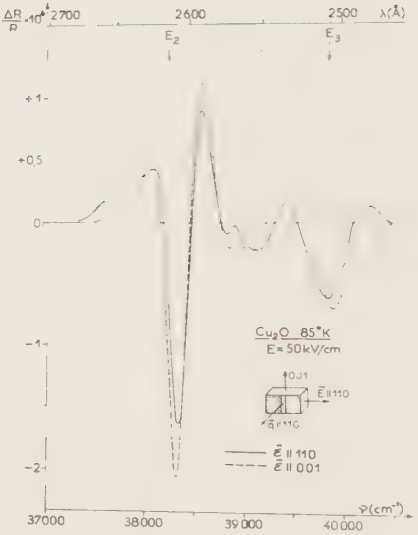


Figure V.23

Spectres d'électroréflexion de Cu_2O dans l'ultra-violet à 85°K et pour $\vec{E}$ // 110.

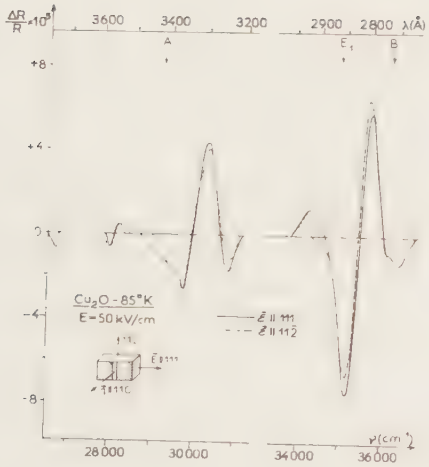


Figure V.24

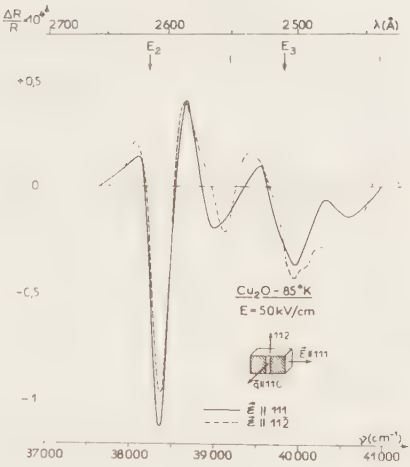


Figure V.25

Spectres d'électroréflexion de Cu_2O dans l'ultra-violet à 85°K et pour $\vec{E} \parallel 111$.

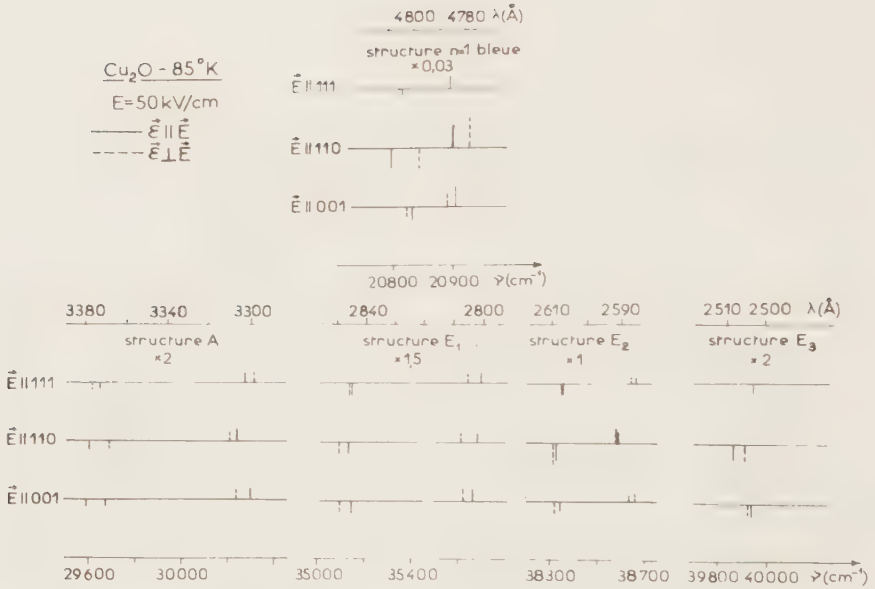


Figure V.26 - Résumé des polarisations observées sur les principales structures différentielles de Cu_2O dans l'ultra-violet, à 85°K et dans un champ électrique E = 50 kV/cm.

positif et négatif et par une variation d'intensité; il apparaît en plus un faible épaulement entre les extremas du signal, dans la polarisation perpendiculaire au champ

. les structures E_1 et E_2 ont à peu près le même schéma de polarisation, les signaux observés pour $\vec{\varepsilon}$ // 110 sont déplacés d'environ 60 et 15 cm^{-1} vers les grandes énergies, respectivement; on note aussi de légers épaulements dans la structure E_1, dans les deux polarisations

. la structure E_3 présente un schéma de polarisation différent : le pic négatif dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // 110, légèrement moins intense, est déplacé vers les petites énergies d'environ 50 cm^{-1} par rapport au pic dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // 001.

- $\vec{E}$ // 111 (figures V.24 et 25)

. les structures à 26750 et 28100 cm^{-1} ne varient pas entre les deux polarisations

. les pics négatif et positif de la structure A, à peu près de même intensité dans les deux polarisations, se déplacent, le premier vers les petites énergies, le second vers les grandes énergies pour $\vec{\varepsilon}$ // $11\bar{2}$; un épaulement apparaît dans le pic positif de la structure différentielle pour la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // $11\bar{2}$

. les structures E_1 et E_2 se comportent à peu près de la même façon : on observe de faibles déplacements ainsi que de légères variations d'intensité

. les pics négatifs de la structure E_3 sont situés à la même position dans les deux polarisations, mais on observe une légère variation d'intensité des deux pics.

Ces différents résultats sont résumés dans la figure V.26, où nous avons aussi indiqué le comportement de la raie excitonique n = 1 bleue. Dans cette figure, nous avons porté la position des principaux pics d'ER, ainsi que leur intensité relative, pour les différentes orientations du champ électrique et de la polarisation de la lumière. On observe, dans les trois géométries, une anisotropie plus ou moins marquée des structures A, E_1, E_2 et E_3 dans les différentes polarisations. Il y a lieu de remarquer que les déplacements obtenus sont souvent faibles comparés à la largeur des singularités elles-mêmes (20 à 30 cm^{-1} par rapport à

500 cm^{-1} environ) et peuvent être de l'ordre de l'erreur expérimentale (en particulier pour les énergies supérieures à 35000 cm^{-1}). Cependant, ces anisotropies sont susceptibles de nous renseigner sur la symétrie des bandes mises en jeu.

4. Discussion et interprétation

L'étude détaillée des spectres d'électroréflexion de Cu_2O, en fonction du champ électrique, de la température et des orientations du champ électrique et de la polarisation, met en évidence, soit un comportement semblable, soit un comportement différent entre les raies excitoniques bleues et violettes et les diverses structures dans l'ultra-violet.

Nous discuterons d'abord les effets observés sur les raies excitoniques bleues et violettes. Puis, on comparera les comportements des différentes structures d'ER ultra-violettes avec les raies bleues et violettes, ce qui permettra de tirer quelques conclusions qualitatives sur les différentes transitions de grande énergie.

4.1 Raies bleues et violettes

Les théories récentes de l'absorption excitonique en présence d'un champ électrique de Duke[31], Ralph[32] et Blossey[35] montrent que le champ électrique a principalement pour effet de déplacer et d'élargir les raies excitoniques : c'est l'effet Stark quadratique sur le mouvement relatif de l'exciton. Les calculs théoriques de ces différents auteurs permettent une analyse et une discussion des résultats expérimentaux. De plus, Blossey a montré que, dans un champ suffisamment faible, le déplacement des raies pouvait être calculé par la théorie des perturbations (voir chapitre I), et nous avons remarqué que l'équation (I.85) est valable, en priorité, pour les raies n = 1.

En évaluant le champ réduit f (I.71) dans le cas de la raie n = 1 bleue, avec $\varepsilon = 7{,}5$ [104] et $\mu/m_0 = 0{,}22$ [10,52], nous obtenons pour un champ E = 20 kV/cm, une faible valeur du champ réduit : f = 0,07 . La théorie des perturbations est donc applicable et la relation (I.85) donne un déplacement :

$$\Delta\tilde{\epsilon} = -\frac{9}{8} R_{exc} f^2 = -2 \text{ cm}^{-1}$$

en prenant $R_{exc} = 450 \text{ cm}^{-1}$ (10,52).

Par contre, dans l'état actuel de la théorie, il n'est pas possible d'évaluer le paramètre d'élargissement de la raie, correspondant à un champ donné (d'ailleurs, les théories actuelles ne tiennent pas compte de la largeur naturelle des raies à champ nul). De ce fait, dans l'analyse des résultats expérimentaux (profil de raie), le déplacement, l'élargissement et l'intensité du champ électrique sont des paramètres utilisés pour ajuster les profils calculés et les profils des structures différentielles observées expérimentalement. Une telle analyse, qui nécessite des calculs longs et complexes par l'ajustement de plusieurs paramètres, ne donne en définitive qu'une interprétation qualitative des résultats, en raison des limites et des approximations de la théorie. Une analyse phénoménologique des résultats expérimentaux fournit aussi, et plus aisément, une explication qualitative des effets observés[105].

4.1.1 Profils des structures différentielles

En partant du profil expérimental de l'anomalie de réflexion, on applique successivement un déplacement et un élargissement et on en déduit graphiquement le profil de la structure différentielle correspondante.

Considérons un déplacement vers les grandes énergies (fig. V.27). On obtient un signal différentiel caractérisé par un pic négatif intense, entouré de deux pics positifs plus faibles. Les passages à zéro de la structure différentielle sont situés à peu près aux positions des rayons restant et manquant, soit 20790 et 20900 cm^{-1}, alors que le pic négatif est situé à 20850 cm^{-1}, c'est-à-dire au milieu entre les deux extrémas de l'anomalie de réflexion.

Considérons maintenant un élargissement seul (fig. V.27), on peut envisager que, dans ce cas, l'intensité réfléchie diminue dans le rayon restant tandis qu'elle augmente dans le rayon manquant. Le signal différentiel résultant présente deux pics négatif et positif, à peu près de même intensité, situés à 20805 et 20900

cm^{-1}, soit aux positions des rayons restant et manquant, alors que c'est maintenant le passage à zéro qui se situe à peu près au milieu entre ces deux extrémas , c'est-à-dire autour de 20850 cm^{-1}.

Analysons maintenant le signal ΔR et l'intensité réfléchie R, observés expérimentalement (fig. V.28). Dans un champ E = 20 kV/cm, on observe les caractéristiques suivantes :

- les pics négatif et positif de la structure différentielle ont à peu près la même amplitude
- le pic négatif est situé à 20830 cm^{-1}, donc à 40 cm^{-1} du rayon restant de la raie n = 1 bleue (20790 cm^{-1})
- le passage à zéro, situé à 20865 cm^{-1}, est à environ 75 cm^{-1} du rayon restant et à 40 cm^{-1} du rayon manquant de la raie n = 1 bleue (20905 cm^{-1})
- le pic positif de la structure différentielle est situé à peu près à la position du rayon manquant.

En comparant le signal ΔR observé expérimentalement avec les signaux différentiels correspondant à un déplacement ou un élargissement (fig. V.27), on remarque que le profil expérimental peut s'expliquer par un élargissement de la raie n = 1 bleue, sous l'effet du champ électrique, puisque les deux pics négatif et positif ont à peu près la même amplitude. Mais, les positions des pics et du passage à zéro de ce signal observé expérimentalement ne peuvent s'expliquer qu'en ajoutant un petit déplacement vers les grandes énergies. Dans la figure V.28, nous comparons ce profil expérimental au profil obtenu en ajoutant les deux signaux différentiels obtenus par déplacement et par élargissement de l'anomalie de réflexion de la figure V.27. L'accord entre les deux courbes est assez satisfaisant, si l'on considère le manque de précision de la méthode graphique.

On remarque (fig. V.5 et 6) que le signal $\frac{\Delta R}{R}$ pour les raies n = 1 bleue et violette, conserve à peu près le même profil quand le champ électrique augmente. Ceci s'explique par le fait que les raies n = 1 se déplacent et s'élargissent sous l'effet du champ électrique, mais l'élargissement est toujours prépondérant, quelle que soit la valeur du champ.

Les résultats obtenus récemment par Shestatskii et coll.[106] sont assez différents de ceux décrits ci-dessus. A champ

Figure V.27 - Signaux différentiels d'électroréflexion résultant d'un déplacement faible de la raie n = 1 bleue vers les petites énergies (----) ou d'un élargissement (-·-·).

Figure V.28 - Profils de la structure d'électroréflexion associée à la raie n = 1 bleue

——— : profil expérimental

---- : profil obtenu en combinant un faible déplacement vers les petites énergies et un élargissement de la raie.

faible, ces auteurs observent des structures d'ER à peu près semblables aux nôtres, mais un peu plus dissymétriques (les pics positifs sont toujours nettement plus intenses que les pics négatifs). Mais, à partir d'un champ électrique de l'ordre de 30 kV/cm, le signe de toutes leurs structures s'inverse. Cette inversion pourrait s'expliquer par la présence d'un champ électrique de surface. En effet, dans leurs expériences, le champ appliqué perpendiculairement à la surface peut modifier sensiblement ce champ de surface. Dans nos expériences, où le champ est appliqué parallèlement à la surface, nous n'avons jamais observé de tels phénomènes.

Les résultats publiés plus récemment par Brahms[107] sont en meilleur accord avec les nôtres. Une seule différence est à noter : à champ faible (E = 7 kV/cm), Brahms observe une forme de raie qui correspondrait à un déplacement seul. Nous avons effectué plusieurs mesures à champ faible (inférieurs à 10 kV/cm) sans jamais observer une telle forme de raie.

En ce qui concerne la structure différentielle associée à la raie n = 2 de la série bleue (fig. IV.7), il est difficile d'en analyser le profil, car la raie n = 2 à champ nul est très mal résolue dans le spectre de réflexion. Le fait qu'à champ faible (E < 10 kV/cm), cette structure soit plus intense que celle associée à la raie n = 1 (fig. V.5), s'explique facilement puisque le champ électrique a un effet d'autant plus important que le rayon de l'exciton est plus grand, et ce rayon est proportionnel à n^2, le nombre quantique de la raie (voir I.39). Cependant, l'observation d'un pic positif nettement plus intense que le pic négatif (pour E = 2,5 et 5 kV/cm), ne peut s'expliquer par un élargissement combiné à un déplacement vers les petites énergies. Cette amplitude du pic positif pourrait s'expliquer par un élargissement de la raie n = 2, combiné à un déplacement vers les grandes énergies, ce qui est prévu par la théorie pour des champs électriques assez intenses (voir figure I.13 pour la raie n = 1). Brahms[107] suggère que les pics négatif et positif, situés à environ 21100 et 21170 cm^{-1}, seraient dus, le premier, à un déplacement de la raie 2S vers les petites énergies, le second à l'apparition d'une raie de structure fine 2P, sous l'effet du champ.

Cette apparition de la raie 2P, analogue à l'apparition des raies de structure fine nS et nD dans la série jaune[95,96], est probable. Cependant, l'énergie de liaison de la raie n = 2, de l'ordre de 100 cm^{-1} [52,107] semble trop petite pour expliquer une séparation d'environ 60 à 70 cm^{-1} des composantes 2S et 2P. En supposant que l'écart entre les raies 2S et 2P soit beaucoup plus faible, il est plus logique d'interpréter cette structure par un élargissement prépondérant de la raie 2S, sans exclure un recouvrement avec la raie 2P qui, en apparaissant, renforcerait le pic positif.

Quand le champ électrique augmente, la structure associée à la raie n = 2 a un comportement complexe : l'intensité du pic positif augmente jusqu'à 10 kV/cm, se sature et diminue à partir de 20 kV/cm, alors que le pic négatif augmente toujours, mais se sature à partir de 15 kV/cm. Or, le champ d'ionisation de la raie n = 2, calculé avec l'expression (I.73), est d'environ 20 kV/cm : l'ionisation de la raie n = 2 intervient donc pour des valeurs du champ électrique de cet ordre. Cependant, comme Blossey[35] et Dow et coll.[34] l'ont souligné, on doit encore observer un effet important dû à l'interaction coulombienne, même dans des champs supérieurs au champ d'ionisation, ce qui est bien vérifié expérimentalement.

4.1.2 Polarisation des raies excitoniques bleues et violettes

L'étude expérimentale des spectres d'ER des raies bleues et violettes a mis en évidence une séparation nette des structures différentielles, dans les polarisations parallèle et perpendiculaire au champ et dans les deux orientations $\vec{E}$ // 001 et $\vec{E}$ // 110. Au contraire, dans l'orientation $\vec{E}$ // 111, les structures coïncident dans les deux polarisations. Cette séparation correspond à un dédoublement anisotrope des niveaux excitoniques.

L'effet Stark quadratique sur les excitons 1S (enveloppe de symétrie sphérique Γ_1^+), discuté précédemment, ne peut expliquer cette décomposition anisotrope des raies excitoniques n = 1 bleue et violette. Mais, le champ électrique peut aussi lever la dégénérescence des bandes qui participent à la formation des excitons, comme nous l'avons vu au Chapitre II[33].

Le fait que les raies bleues et violettes présentent le même schéma de polarisation, suggère que cet effet est dû à la levée de dégénérescence de la bande de conduction Γ_8^-, qui est commune aux deux séries, et non des bandes de valence Γ_7^+ et Γ_8^+ (le champ électrique ne peut d'ailleurs pas lever la dégénérescence de spin de la bande Γ_7^+). De plus, aucun effet semblable n'a été observé sur les séries excitoniques jaune et verte de Cu_2O, qui sont associées aux transitions interbandes entre les mêmes bandes de valence Γ_7^+ et Γ_8^+, et l'autre bande de conduction Γ_6^+. Enfin, la décomposition de la représentation Γ_{12}^- (correspondant à Γ_8^- en négligeant le spin), dans les sous-groupes C_{4v} ($\vec{E}$ // 001), C_{2v} ($\vec{E}$ // 110) et C_{3v} ($\vec{E}$ // 111), donnée dans les tableaux II-5, 6 et 7 :

$$\vec{E} \,//\, C_4 \quad C_{4v} \;:\; \Gamma_{12}^- \longrightarrow A_2 + B_2$$

$$\vec{E} \,//\, C_2 \quad C_{2v} \;:\; \Gamma_{12}^- \longrightarrow A_2 + B_2$$

$$\vec{E} \,//\, C_3 \quad C_{3v} \;:\; \Gamma_{12}^- \longrightarrow E$$

indique clairement que le dédoublement observé expérimentalement provient de l'effet du champ électrique sur cette bande de conduction Γ_{12}^- (seule représentation impaire de O_h qui donne une telle décomposition dans les différents sous-groupes).

Le calcul par la théorie des perturbations de la décomposition des niveaux excitoniques des raies bleues et violettes (voir Chapitre II), montre également que le champ électrique lève la dégénérescence de la bande Γ_{12}^-, dans les géométries $\vec{E}$ // 001 et $\vec{E}$ // 110, mais non dans la géométrie $\vec{E}$ // 111. Cet effet quadratique qui résulte de l'hybridation, par le champ électrique, des fonctions d'onde des représentations Γ_{25}^+ et Γ_{12}^-, confirme donc les prévisions de la théorie des groupes.

Cependant, en comparant le schéma de décomposition théorique du tableau II-11 avec un schéma déduit des résultats expérimentaux (tableau V-1), on constate certains désaccords :

- les structures de doublet, prévues dans les polarisations perpendiculaires au champ pour $\vec{E}$ // 001 et $\vec{E}$ // 110, ne sont pas observées expérimentalement; ceci pourrait être dû à la trop

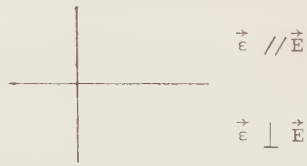
	Décomposition théorique	Schéma expérimental
$\vec{E}$ // 001		
$\vec{E}$ // 110		
$\vec{E}$ // 111		

Tableau V-1.

Comparaison des décompositions théorique et expérimentale des raies n = 1 bleue et violette.

faible séparation entre les composantes par rapport à la largeur des raies (demi-largeur de l'ordre de 100 et 150 cm^{-1} pour les raies n = 1 bleue et violette)

- la séparation entre les composantes principales est théoriquement deux fois plus grande pour $\vec{E}$ // 001 que pour $\vec{E}$ // 110, on observe, au contraire, un écart pour $\vec{E}$ // 110 environ quatre fois plus fort que pour $\vec{E}$ // 001

- enfin, si dans les orientations $\vec{E}$ // 001 et $\vec{E}$ // 111, les schémas de décomposition théorique et expérimental sont en accord qualitatif, dans l'orientation $\vec{E}$ // 110, les deux schémas sont inversés.

Ce désaccord entre la théorie et nos mesures n'est pas éclairci pour l'instant. Certains facteurs, négligés par la théorie, pourraient expliquer ce désaccord :

- il est peut-être nécessaire de faire intervenir les fonctions d'onde excitoniques plutôt que les fonctions d'onde des bandes, comme l'ont remarqué Bobrysheva et Moskalenko [108]

- nous n'avons tenu compte qu'en partie du couplage spin-orbite qui dédouble la bande de valence, mais qui entraîne aussi un couplage au deuxième ordre entre les bandes de conduction Γ_6^+ et Γ_8^-, sous l'effet du champ électrique (voir Chapitre II); cet effet de couplage entre les bandes de conduction Γ_6^+ et Γ_8^- est certainement plus faible que l'hybridation entre les bandes Γ_{25}^+ et Γ_{12}^-, puisqu'il correspond à un ordre de perturbation supérieur tenant compte du couplage spin-orbite, mais il peut être cependant assez important à cause de la relative proximité des bandes Γ_6^+ et Γ_8^-, ce qui est susceptible de modifier les résultats précédents.

Finalement, l'analyse de l'anisotropie observée sur les raies excitoniques bleues et violettes confirme la symétrie Γ_{12}^- de la bande de conduction supérieure de Cu_2O, par la multiplicité de sa décomposition. On dispose ainsi d'un moyen de déterminer la symétrie des bandes concernées, par l'étude de l'effet Stark sur ces bandes. On peut également noter que, pour la première fois, nous avons mis en évidence un tel effet Stark sur les bandes d'énergie d'un cristal possédant un centre de symétrie.

4.2 Discussion des résultats expérimentaux obtenus dans l'ultra-violet

Les singularités observées dans les spectres optiques de certains semiconducteurs (tels Ge, Si, GaAs ...), ont pu être attribuées à des transitions interbandes ou excitoniques au voisinage de différents points critiques. Le problème de leur localisation dans la zone de Brillouin et de l'identification du type de point critique (M_0, M_1, M_2 ou M_3) a pu être résolu quelquefois, par la connaissance d'une structure de bandes, calculée avec suffisamment de précision. Dans le cas de Cu_2O, une telle identification est compliquée, d'une part, par le fait qu'un grand nombre de bandes de valence, plus basses, peuvent être concernées et, d'autre part, par l'absence d'un calcul des bandes suffisamment précis. De plus, les singularités de grande énergie ne sont pas nécessairement dues à des transitions bande à bande, elles peuvent aussi provenir de la formation d'excitons. Il s'agit alors d'excitons métastables qui se superposent à un fond continu de transition interbande. Ces excitons métastables ont une durée de vie plus réduite, la probabilité de dissociation de ces excitons vers des états non liés, de plus faible énergie, étant très importante. Il en résulte un élargissement notable des singularités correspondantes. Par conséquent, il est a priori délicat de différencier les transitions excitoniques et interbandes, au-delà du bord fondamental. Jusqu'à présent, seul, le comportement thermique des différentes raies a permis de les attribuer soit à des transitions excitoniques, soit à des transitions interbandes.

Mais l'étude des effets du champ électrique sur ces transitions de grande énergie est susceptible, en principe, de fournir des informations supplémentaires pour leur interprétation. Cependant, l'absence de théorie générale des effets du champ électrique sur les excitons métastables et sur les modifications que peut entraîner leur présence sur les transitions interbandes associées, ne permet pas, dans de nombreux cas, de conclure définitivement. Néanmoins, l'analyse détaillée des structures d'électroréflexion associées à ces singularités, en fonction du champ électrique, de la température et de la polarisation, peut fournir des arguments pour leur

identification. En particulier,la comparaison des effets observés sur ces singularités avec les effets obtenus sur les raies excitoniques bleues et violettes permet une explication qualitative de ces singularités de grande énergie.

Ainsi, les singularités E_1, E_2 et E_3 du spectre de réflexion de Cu_2O (fig. V.3) se renforcent et deviennent plus fines quand la température diminue : elles sont, de ce fait, probablement associées à des transitions excitoniques[53]. La singularité A a un comportement à peu près identique et pourrait également correspondre à une transition excitonique, bien que sa largeur ($\sim$ 1000 cm^{-1}) soit plutôt compatible avec une transition interbande. Nous discuterons ci-dessous les différents effets observés en électroréflexion sur ces singularités de grande énergie.

4.2.1 Raie A - 29200 cm^{-1}

Dans le spectre de réflexion à champ nul (fig. V.3), le pic A, très dissymétrique, est caractérisé par une lente croissance du pouvoir réflecteur, suivie d'une chute assez brutale vers les grandes énergies. Le profil de la structure différentielle (fig V.16 pourrait s'expliquer par un élargissement de cette raie sous l'effet du champ électrique : la dissymétrie importante se traduit par un pic négatif vers les petites énergies beaucoup plus faible que le pic positif. Cependant, comme dans le cas de la raie excitonique n = 1 bleue avec un élargissement seul, les pics négatif et positif devraient être situés à peu près aux positions des maximum et minimum de réflexion. Or le pic négatif est déplacé d'environ 450 cm^{-1} vers les grandes énergies par rapport au maximum de réflexion, alors que le pic positif se situe à peu près à la position du minimum de réflexion. Ce profil peut être rapproché de la structure différentielle observée pour la raie excitonique n = 1 bleue (fig. V.28), où le pic négatif d'ER est décalé de 40 cm^{-1} vers les grandes énergies par rapport au rayon restant et où le pic positif est situé à la position du rayon manquant, l'écart entre les rayons restant et manquant étant de 115 cm^{-1}. Or, l'écart entre les maximum et minimum de réflexion du pic A étant environ 1100 cm^{-1}, on peut constater que le déplacement de 450 cm^{-1} du pic négatif par

rapport au rayon restant est du même ordre de grandeur que pour la raie excitonique n = 1 bleue. Cette analogie nous incite à suggérer que la structure différentielle associée au pic A résulte probablement d'un élargissement prépondérant de la raie, auquel s'ajoute un déplacement relativement faible vers les petites énergies.

D'autre part, l'amplitude de la structure d'ER varie fortement avec le champ électrique (fig. V.17), mais ne varie pratiquement pas avec la température (fig. V.19). De plus, les structures différentielles associées au pic A et aux raies bleues et violettes ont un comportement thermique différent. Les raies bleues et violettes ont un coefficient de température positif ($\frac{\Delta \ell}{\Delta T} > 0$), alors que le pic A, ainsi que les singularités E_1, E_2 et E_3 ont un coefficient de température négatif ($\frac{\Delta \ell}{\Delta T} < 0$). Ce comportement différent en fonction de la température peut correspondre à un déplacement opposé des bandes de valence supérieures et inférieures, mais il peut aussi indiquer que les transitions de grande énergie ne se produisent pas dans la même région de la zone de Brillouin que les transitions excitoniques bleues et violettes qui ont lieu à Γ. Enfin, la figure V.26 montre que les schémas de polarisation de la structure associée au pic A sont semblables à ceux de la raie n = 1 bleue dans les orientations $\vec{E} \,//\, 001$ et $\vec{E} \,//\, 110$, mais non dans l'orientation $\vec{E} \,//\, 111$.

Ces différents résultats sont en faveur du caractère excitonique de la transition A, bien que la variation d'amplitude du signal différentiel avec la température soit faible. D'après le schéma des bandes de la figure II.2, la transition excitonique aurait lieu aux points M ou X de la zone de Brillouin.

4.2.2 Raie E_1 - 34900 cm^{-1}

La structure différentielle relativement large, associée à la raie E_1 se comporte à peu près comme la structure associée au pic A, en particulier, en fonction du champ électrique et de la température. Le profil de la structure d'ER est symétrique et les pics négatif et positif sont à peu près situés aux positions des maximum et minimum de réflexion, ce qui indique que cette structure résulte probablement d'un élargissement de la raie. Les schémas de

polarisation des structures E_1 et de la raie n = 1 bleue ne sont identiques que dans la géométrie $\vec{E}$ // 001 (fig. V.26)

Le comportement de la struture E_1 en fonction du champ électrique confirme en partie la nature excitonique de cette raie, malgré la faible variation avec la température. Cette transition excitonique pourrait être reliée à une transition interbande aux points X, M, R ou Γ de la zone de Brillouin, bien que le point Γ puisse peut-être être exclu à cause du coefficient de température négatif.

4.2.3 Raie E_2 - 38300 cm^{-1}

La structure différentielle associée à cette raie, plus intense et surtout plus fine que les deux structures précédentes, a également une forme de raie différente. Ce profil, difficile à analyser en détail à cause de la faible intensité de la raie à champ nul, semble correspondre à un déplacement de la raie vers les petite énergies, sous l'action du champ. On peut aussi remarquer que la structure E_2 est la seule parmi les structures A, E_1, E_2 et E_3, dont l'amplitude augmente notablement entre 85°K et 4,2°K (fig. V.19). Mais, la variation d'amplitude avec le champ électrique, quoique nette, est moins importante que pour les autres structures considérées. Enfin, les mesures en lumière polarisée ne permettent pas de conclure car les écarts observés sont de l'ordre de l'erreur commise sur la détermination des longueurs d'onde, et de plus, cette raie se situe à la limite d'efficacité du polariseur utilisé (2750 Å).

Cependant, le caractère excitonique de la raie E_2 est confirmé par les variations d'amplitude notables de la structure d'ER avec la température et le champ électrique. L'énergie de cette raie E_2 semble ne correspondre qu'à une transition au centre Γ de la zone de Brillouin, dans le schéma des bandes de la figure II.2 . Nous reviendrons plus loin sur la localisation des transitions de grande énergie.

4.2.4 Raie E_3 - 39700 cm^{-1}

La raie E_3, attribuée précédemment à une transition excitonique, est caractérisée par une structure différentielle dominée

par un pic négatif assez intense, décalé vers les grandes énergies par rapport au maximum de réflexion. Ce profil peut provenir d'un déplacement vers les petites énergies. Comme pour les structures A et E_1, on observe une forte variation de l'amplitude de la structure E_3 avec le champ électrique, mais non avec la température (fig. V.18 et 19).

L'analogie avec les deux transitions A et E_1 nous paraît de nature à confirmer en partie l'attribution de la raie E_3 à une transition excitonique. Mais aucune transition interbande ne peut être reliée à cette raie dans le schéma des bandes de la figure II.2 , les énergies calculées pour les différentes bandes de valence associées à ces transitions de grande énergie sont sans doute trop imprécises.

4.2.5 Transitions plus faibles

En plus des structures d'ER assez intenses que nous venons de discuter et qui peuvent être attribuées à des transitions excitoniques, nous observons aussi un certain nombre de structures beaucoup plus faibles et dont l'attribution est assez délicate.

Tout d'abord, il ressort des résultats expérimentaux que les singularités peu prononcées du spectre de réflexion, telles que le pic B et les autres épaulements entre les singularités principales, donnent lieu à des structures qui se mélangent aux structures plus intenses ou à des structures très faibles et mal résolues. Il en est de même pour la structure d'ER associée au pic C, qui est pourtant une forte singularité du spectre de réflexion. Une analyse détaillée n'est donc pas possible à leur sujet. Cependant, leur faible amplitude et leur variation peu importante en fonction du champ électrique semblent indiquer et confirmer qu'il pourrait s'agir de transitions interbandes.

Les deux structures très faibles à 26750 et 28100 cm^{-1} sont aussi très délicates à interpréter, surtout qu'elles ne correspondent à aucune singularité du spectre de réflexion. Leur comportement est en partie compatible avec des transitions interbandes (pas de variation notable d'amplitude avec le champ) ou avec des transitions excitoniques (structures d'ER assez fines et qui varient de façon non négligeable avec la température). Il est donc difficile

de conclure, d'autant plus que les structures différentielles sont à la limite de détection expérimentale.

Enfin, nous avons remarqué pour les raies A, E_1, E_2 et E_3 qu'il est très difficile de les localiser dans le schéma des bandes, en raison du grand nombre de bandes de valence qui peuvent être concernées, et aussi à cause d'une certaine imprécision des énergies calculées pour ces bandes. Il est à remarquer, de plus, que si les courbures des bandes de la figure II.2 ont été correctement déterminées par Dahl et Switendick[49], les transitions ultra-violettes de Cu_2O ne pourraient certainement pas être localisées au centre Γ de la zone de Brillouin. En effet, les courbures des différentes bandes de valence inférieures et de la bande de conduction Γ_{12}^- correspondent à des masses effectives négatives, c'est-à-dire que les transitions associées auraient lieu en des points critiques M_3, et nous avons vu au Chapitre I que ces transitions sont pratiquement inobservables. Ceci s'ajoutant à la remarque sur les coefficients de température négatifs des structures d'électroréflexion dans l'ultra-violet, semble indiquer que ces transitions ont probablement lieu en dehors du centre Γ de la zone de Brillouin.

Les différentes mesures expérimentales (spectres d'électroréflexion en fonction du champ électrique, de la température et de la polarisation de la lumière) ont apporté quelques arguments pour attribuer les raies A, E_1, E_2 et E_3 à des transitions excitoniques. L'absence de théorie complète sur l'effet du champ électrique sur ces excitons métastables ne permet pas, dans l'état actuel des choses, une analyse plus complète de ces structures.

La localisation exacte de ces transitions dans le schéma des bandes, ainsi que la détermination du type de point critique concerné, sont des problèmes qui ne sont pas résolus de façon satisfaisante, du fait du calcul des bandes d'énergie insuffisamment précis et de la complexité de ce schéma des bandes d'énergie dans le cas de Cu_2O.

En conclusion, il nous paraît souhaitable d'interpréter plus rigoureusement les mesures d'électroréflexion que nous avons effectuées dans l'ultra-violet. Ceci est possible, mais sous plusieurs conditions :

1) il est nécessaire d'améliorer la limite de détection expérimentale au-delà de 10^{-6} pour tenter de détecter et mesurer des effets très faibles

2) il faut disposer de champs plus intenses pour pouvoir analyser les résultats d'anisotropie, susceptibles de fournir des précisions sur le type de point critique, la symétrie des bandes et donc, leur localisation dans la zone de Brillouin et dans le schéma des bandes

3) il serait intéressant d'utiliser d'autres méthodes de mesure, et en particulier, une technique de modulation de la longueur d'onde, malgré les nombreuses difficultés expérimentales dans ce domaine, pour obtenir des renseignements complémentaires

4) il serait souhaitable de disposer d'un calcul des bandes d'énergie plus précis pour pouvoir localiser correctement les singularités observées

5) il serait enfin souhaitable de pouvoir se baser sur une théorie complète de l'effet du champ électrique sur les excitons métastables pour espérer expliquer valablement les effets observés.

CHAPITRE VI

ETUDE EXPERIMENTALE DES EFFETS ELECTROOPTIQUES DANS LES SPECTRES EXCITONIQUES DE CuCl

1. Introduction

Les propriétés optiques de CuCl, au voisinage du bord fondamental, ont été étudiées par de nombreux auteurs [57-59,109]. Le spectre d'absorption se compose de nombreuses raies, fines ou diffuses (fig. VI.1), alors que le spectre de réflexion est caractérisé par deux anomalies principales, suivies d'une très faible singularité (fig. VI.2). Les raies excitoniques, appartenant aux séries fine et diffuse, séparées par le couplage spin-orbite, sont attribuées à des transitions excitoniques de première classe vers des états S [57,58]. De plus, les raies excitoniques sont accompagnées de satellites de vibration qui expliquent la structure oscillatoire dans le fond continu d'absorption de la figure VI.1 [110].

Les effets d'un champ électrique sur le spectre excitonique de CuCl ont été étudiés, d'abord en absorption, avec une méthode de détection classique [111]. Ces premiers travaux ont permis de mettre en évidence le renforcement d'une raie faible (3676 Å), observée à champ nul au pied de la raie principale $\lambda_2(f)$, alors que cette raie $\lambda_2(f)$ diminue d'intensité quand le champ électrique augmente. Cet effet s'explique par l'apparition d'une raie de structure fine 2P du niveau n = 2, raie qui acquiert un caractère dipolaire dans le champ électrique et qui, par conséquent, est stimulée par le champ. Les expériences d'électroréflexion antérieures [63,112] à 77°K ont montré l'existence d'un effet linéaire fortement polarisé et d'un effet quadratique non polarisé, que nous étudierons plus en détail. L'étude des spectres magnétooptiques [113,114] et piézooptiques [115] a permis d'observer l'apparition de raies, interdites en l'absence de perturbation. Nous nous sommes proposés d'étendre la précédente étude électrooptique à 4,2°K en vue d'obtenir d'éventuelles informations sur la nature de

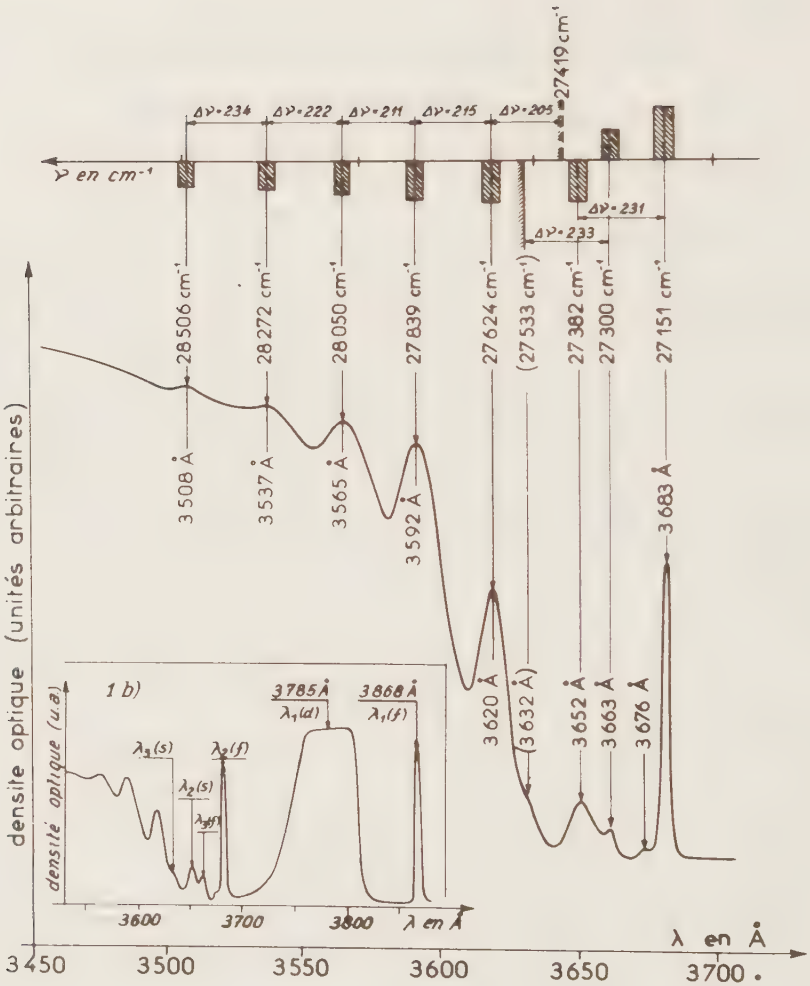


Figure VI.1 - Spectre d'absorption d'une lame mince recristallisée de CuCl à 4,2°K, d'après J. Ringeissen et coll.[110].

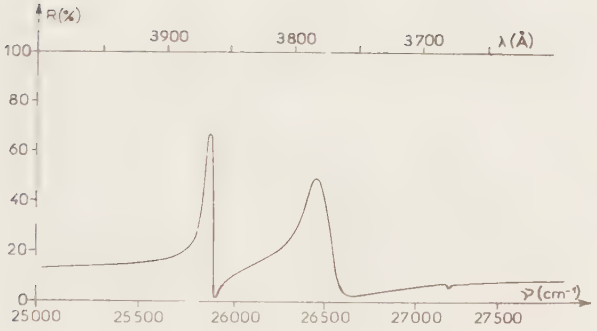


Figure VI.2 - Spectre de réflexion d'un échantillon épais de CuCl à 4,2°K, d'après J. Ringeissen[59].

ces raies nouvelles, en étudiant leurs propriétés de symétrie.

Les effets du champ électrique sur les spectres excitoniques de CuCl ont été étudiés, d'une part, avec des couches minces pour reprendre le spectre d'électroabsorption avec une technique différentielle, et d'autre part, avec des monocristaux orientés pour détecter les anisotropies possibles des spectres d'électroréflexion.

2. Spectres d'électroabsorption de CuCl

Le spectre d'électroabsorption (EA) d'une couche mince recristallisée de CuCl est représenté sur la figure VI.3, à 4,2°K et dans un champ électrique E = 40 kV/cm. Nous remarquons sur cette figure, où les notations de la figure VI.1 sont reportées, une structure complexe au voisinage de la raie $\lambda_1(f)$. Cette structure est constituée d'un pic négatif assez intense à 25813 cm^{-1} (3874Å), précédant un second pic négatif plus faible à 25867 cm^{-1} (3866 Å) et un pic positif assez intense à 25890 cm^{-1} (3862,5 Å). Un troisième pic négatif à 25935 cm^{-1} (3856 Å) précède une structure négative très large dont le maximum se situe à 26180 cm^{-1} (3820 Å). La trop grande épaisseur de l'échantillon explique la très faible amplitude du signal négatif à 25867 cm^{-1} et l'absence de signal au voisinage immédiat de la raie $\lambda_1(d)$: la lumière transmise au voisinage du maximum des raies est très faible.

Des structures intenses sont observées entre 26500 et 27700 cm^{-1}. La première structure est composée d'un pic négatif large et intense à 27055 cm^{-1} (3696 Å) suivi d'un pic positif plus fort à 27152 cm^{-1} (3683 Å), qui correspond à la position de la raie $\lambda_2(f)$. Au pied de cette structure positive intense, on observe un second pic positif plus faible à 27210 cm^{-1} (3675 Å), très légèrement déplacé vers les grandes énergies par rapport à la position de la raie λ_{2p}. Les structures relativement intenses observées à 27278 cm^{-1} (3666 Å), 27383 cm^{-1} (3652 Å), 27515 cm^{-1} (3634,5 Å) et 27625 cm^{-1} (3620 Å) sont également très proches des positions des raies $\lambda_3(f)$, $\lambda_2(s)$, $\lambda_3(s)$ et $\lambda_2(d)$ de la figure VI.1 .

Au-delà de 27700 cm^{-1}, les structures observées sont beaucoup plus faibles. Les pics positifs et négatifs d'EA, quoique décalés vers les grandes énergies, correspondent à peu près aux

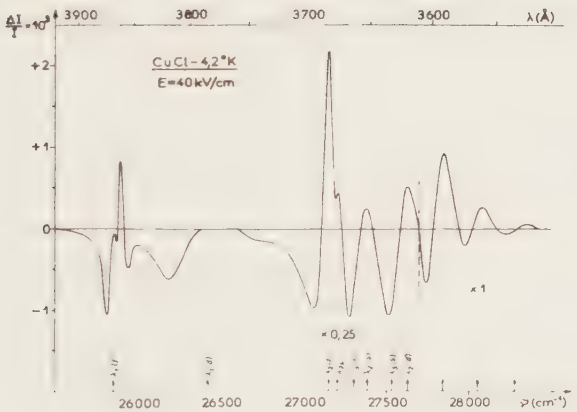


Figure VI.3 - Spectre d'électroabsorption d'une couche mince recristallisée de CuCl à 4,2°K et dans un champ électrique E = 40 kV/cm.

maximas et minimas d'absorption de la figure VI.1 .

3. Spectres d'électroréflexion de CuCl

L'étude des spectres d'électroréflexion de monocristaux orientés de CuCl a permis de mettre en évidence des effets électrooptiques linéaire et quadratique bien distincts.

3.1 Effet linéaire

L'effet linéaire, détecté à la fréquence fondamentale du champ appliqué, est caractérisé par deux structures d'ER, associées aux raies n = 1 fine et diffuse, qui sont de signes contraires et qui sont polarisées. Dans les différentes géométries, les observations suivantes peuvent être effectuées.

- $\vec{E}$ // 001

Les spectres d'électroréflexion linéaires de CuCl, dans un champ électrique E = 20 kV/cm, sont représentés sur les figures VI.4 et 5, à 85°K et 4,2°K respectivement. Aux deux températures, on retrouve le même phénomène principal : la structure associée à la raie n = 1 fine, dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // 110 est négative et très intense, alors que la structure associée à la raie n = 1 diffuse est positive. Dans la polarisation $\vec{\varepsilon}$ // 001, on observe des signaux très faibles associés aux deux raies n = 1, signaux qui sont probablement dus à un léger défaut d'orientation du cristal ou du champ électrique. En plus du déplacement des raies n = 1 vers les petites énergies entre 85°K et 4,2°K (d'environ 150 cm^{-1}), on observe à 4,2°K un épaulement faible dans les structures associées aux raies n = 1 fine et diffuse. On observe également un renforcement notable des deux pics d'ER, du côté des petites énergies par rapport aux structures principales, à la température de l'hélium liquide.

- $\vec{E}$ // 110

Les figures VI.6 et 7 présentent les résultats obtenus dans un champ électrique E = 20 kV/cm à 85°K et 4,2°K, respectivement. Les deux structures associées aux raies n = 1 fine et dif-

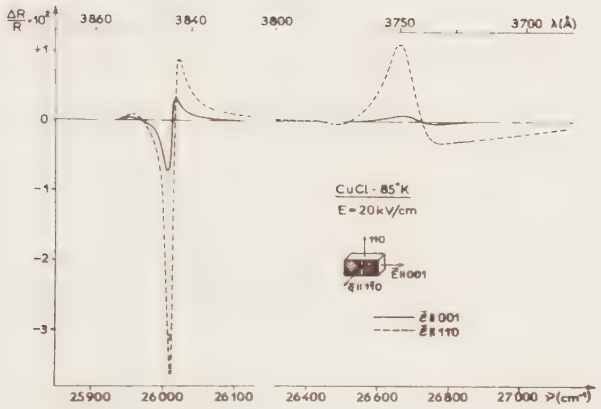


Figure VI.4 - Effet électrooptique linéaire de CuCl à 85°K et pour $\vec{E}$ // 001.

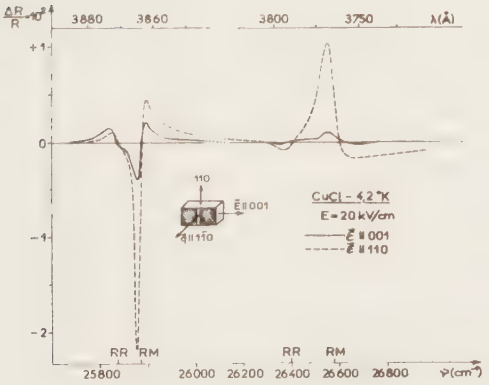


Figure VI.5 - Effet électrooptique linéaire de CuCl à 4,2°K et pour $\vec{E}$ // 001.

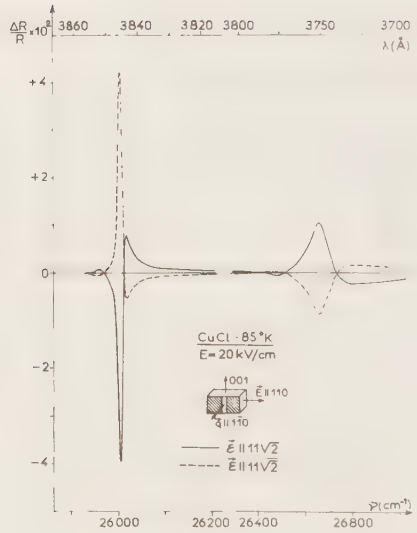


Figure VI.6 - Effet électrooptique linéaire de CuCl à 85°K, pour $\vec{E}$ // 110.

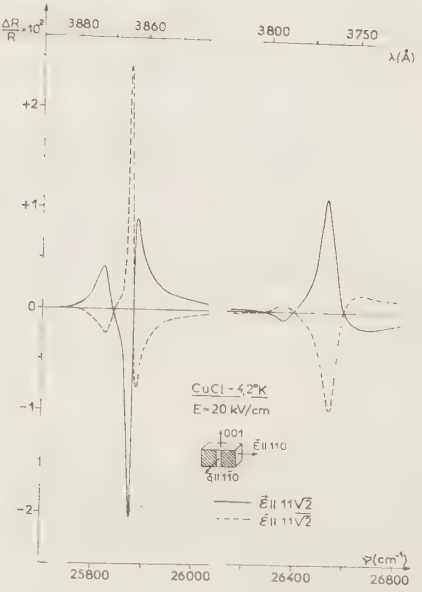


Figure VI.7 - Effet électro-optique linéaire de CuCl à 4,2°K, pour $\vec{E}$ // 110.

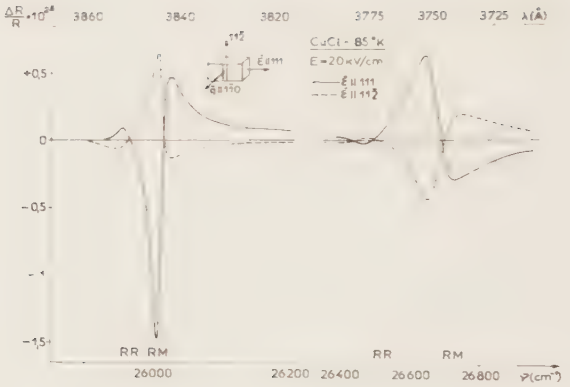


Figure VI.8 - Effet électrooptique linéaire de CuCl à 85°K et pour $\vec{E}$ // 111.

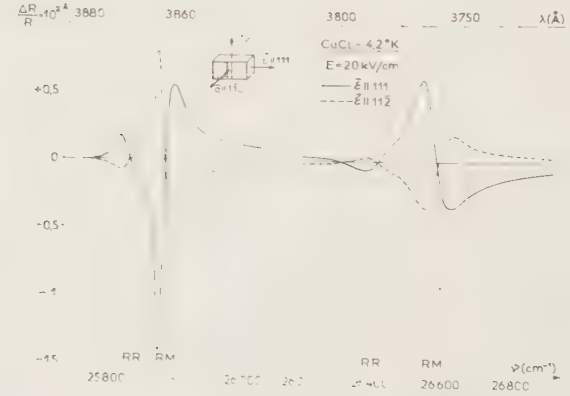


Figure VI.9 - Effet électrooptique linéaire de CuCl à 4,2°K et pour $\vec{E}$ // 111.

fuse sont de signes contraires et une inversion de ce signe est observée entre les deux polarisations $\vec{\varepsilon} // 11\sqrt{2}$ et $\vec{\varepsilon} // 11\sqrt{\bar{2}}$. Un épaulement faible est visible à 4,2°K dans le pied des structures associées aux raies n = 1. Les structures précédant cet épaulement sont également renforcées à 4,2°K.

- $\vec{E} // 111$

Les spectres d'électroréflexion linéaires de CuCl sont représentés sur les figures VI.8 et 9, à 85°K et 4,2°K respectivement. Les deux structures associées aux raies n = 1 fine et diffuse sont de signes contraires et une inversion de ce signe est observée entre les deux polarisations $\vec{\varepsilon} // 111$ et $\vec{\varepsilon} // 11\bar{2}$. De plus, les signaux différentiels sont environ deux fois plus intenses dans la polarisation $\vec{\varepsilon} // 111$ que dans la polarisation $\vec{\varepsilon} // 11\bar{2}$. Un épaulement faible est observé dans le pied des structures associées aux raies n = 1. Un renforcement des pics d'ER qui précèdent ces épaulements est aussi notable à 4,2°K.

Dans ces différents spectres d'électroréflexion, nous n'avons représenté que les signaux associés aux raies n = 1 fine et diffuse. Cependant, à 4,2°K, nous avons également observé un effet assez faible sur la raie $\lambda_2(f)$ (sans effet de polarisation notable) et sur la structure vibratoire. Nous reviendrons sur cet effet dans le paragraphe ci-dessous où nous comparerons les effets linéaire et quadratique.

3.2 Effet quadratique

L'effet quadratique est détecté à la fréquence double du champ électrique. Les spectres d'ER linéaire et quadratique à 4,2°K sont comparés dans les figures VI.10a et b. Dans ces spectres, plusieurs structures différentielles sont observées et les remarques suivantes peuvent être faites :

- contrairement à l'effet linéaire où les structures associées aux raies n = 1 fine et diffuse sont de signes contraires, les structures sont de même signe dans l'effet quadratique
- dans le même champ électrique E = 20 kV/cm, l'effet électro-optique linéaire est environ trois plus intense que l'effet quadra-

tique, pour les structures associées aux raies n = 1

- par contre, au-delà des raies n = 1, les signaux différentiels linéaires sont beaucoup plus faibles que les signaux différentiels quadratiques

- la structure associée à la raie $\lambda_2(f)$ s'élargit et diminue d'amplitude dans le spectre quadratique, la raie λ_{2P}, au contraire, se traduit par un épaulement assez faible à 20 kV/cm au pied de la structure $\lambda_2(f)$ dans les spectres linéaire et quadratique, mais elle se renforce considérablement dans le spectre quadratique à 40 kV/cm

- au-delà de la structure λ_{2P} (fig. VI.10b), on observe de nombreuses oscillations dont l'amplitude diminue quand le champ augmente, sauf la structure $\lambda_3(s)$, en effet quadratique

- en ER quadratique, deux oscillations relativement intenses sont observées, les pics négatifs et positifs sont respectivement associés aux raies $\lambda_3(f)$, $\lambda_2(s)$, $\lambda_3(s)$ et $\lambda_2(d)$; le pic négatif $\lambda_3(f)$ est dédoublé pour les champs de 20 et 40 kV/cm, alors que le pic $\lambda_3(s)$ ne présente une structure de doublet qu'à 20 kV/cm

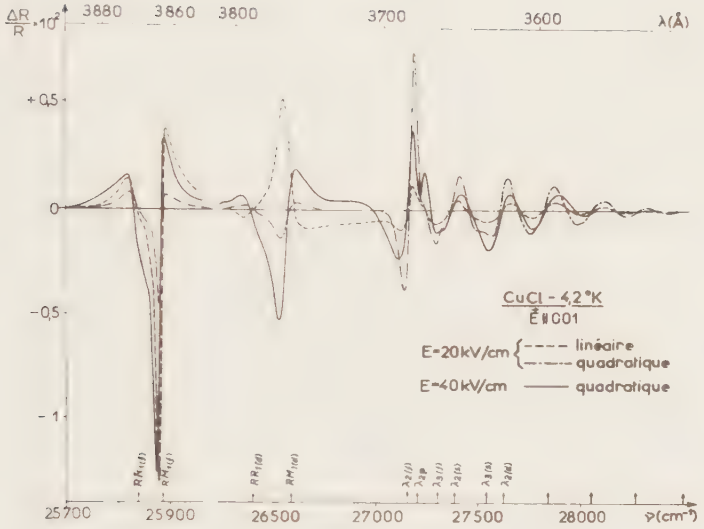
- au-delà de la structure positive associée à la raie $\lambda_2(d)$, on distingue encore quatre oscillations dont les pics positifs et négatifs correspondent à peu près avec les maximas et minimas d'absorption, respectivement, de la figure VI.1 .

Il faut noter que le spectre de réflexion à champ nul et à 4,2°K ne présente qu'une très faible anomalie de réflexion associée à la raie $\lambda_2(f)$ (fig. VI.2).

Le spectre d'électroréflexion quadratique à 85°K, dans un champ électrique E = 40 kV/cm (fig. VI.11) est semblable au spectre obtenu à 4,2°K pour les raies n = 1 fine et diffuse, mais il est très différent au-delà de 27000 cm^{-1}. On observe encore des structures très faibles et très larges, associées probablement aux raies $\lambda_2(f)$ et λ_{2P}, et peut-être à la raie $\lambda_3(f)$. Cependant, le spectre de réflexion à 77°K ne présente aucune anomalie de réflexion correspondant à ces raies.

Aucune anisotropie notable de l'effet quadratique n'a pu être détectée, même dans des champs plus intenses : les structures différentielles associées aux raies $\lambda_1(f)$, $\lambda_1(d)$ et $\lambda_2(f)$ sont exactement comparables dans les deux polarisations de la figure VI.12,

a)



b)

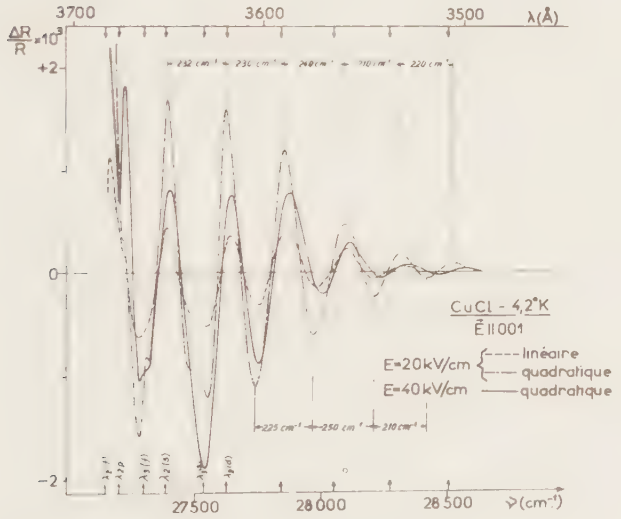


Figure VI.10 - Effets linéaire et quadratiques de CuCl à 4,2°K, dans des champs électriques de 20 et 40 kV/cm.

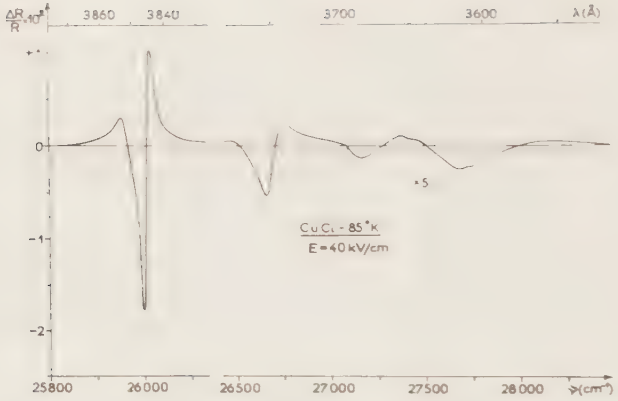


Figure VI.11 - Spectre d'électroréflexion quadratique de CuCl à 85°K dans un champ électrique E = 40 kV/cm.

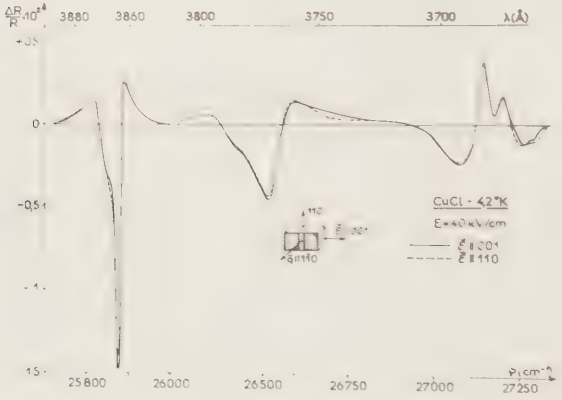


Figure VI.12 - Polarisation de l'effet électrooptique quadratique de CuCl à 4,2°K et pour $\vec{E}$ // 001.

et ceci a été vérifié dans toutes les géométries.

4. Discussion et interprétation

L'étude expérimentale des spectres d'électroréflexion de CuCl met en évidence l'existence de deux effets électrooptiques bien distincts : un effet linéaire fortement anisotrope et un effet quadratique isotrope. Nous avons vu au Chapitre II que les raies excitoniques fines et diffuses sont dues à des transitions de première classe (transitions dipolaires électriques permises) vers des états S, correspondant aux transitions interbandes $\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_6$ et $\Gamma_8 \longrightarrow \Gamma_6$, les bandes de valence Γ_7 et Γ_8 étant dédoublées par le couplage spin-orbite. Mais, du fait de l'absence de centre de symétrie dans le réseau de CuCl, les transitions vers des états P ne sont pas interdites, mais elles sont évidemment beaucoup moins intenses.

Etant donné que les spectres d'électroabsorption quadratiques ne présentent pas d'effets suffisamment marqués au niveau des raies $\lambda_1(f)$ et $\lambda_1(d)$, ni d'effets de polarisation, la discussion portera essentiellement sur les résultats d'électroréflexion.

4.1 Effet linéaire

L'effet électrooptique linéaire sur les raies $\lambda_1(f)$ et $\lambda_1(d)$ se traduit par des signaux différentiels de signes opposés. L'analyse de ces signaux[105] indique qu'ils résultent de déplacements en sens inverse des deux raies sous l'effet du champ. Ce déplacement linéaire et anisotrope est dû à un effet Stark sur les bandes de valence Γ_7 et Γ_8, alors qu'un effet Stark quadratique sur le mouvement relatif des excitons 1S de symétrie Γ_1 ne provoque pas d'anisotropie. Cet effet Stark sur les bandes d'énergie est particulièrement important dans des cristaux n'ayant pas de centre de symétrie[33], comme CuCl.

Cependant, le champ électrique ne devrait pas avoir d'effet sur la bande Γ_7, puisque, le champ électrique se transformant suivant la représentation Γ_{25} du groupe T_d (tableau II-12), le fait que le produit :

$$\Gamma_{25} \times \Gamma_7 = \Gamma_6 + \Gamma_8$$

ne contient pas Γ_7, indique que l'élément de matrice d'interaction entre le champ et cette bande Γ_7 est nul. Par contre, le produit :

$$\Gamma_{25} \times \Gamma_8 = \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$$

contient la représentation Γ_8 : le champ électrique peut donc susciter un effet Stark linéaire sur cette bande de valence Γ_8.

Néanmoins, l'observation d'un effet électrooptique linéaire sur la raie n = 1 fine, associée à la transition $\Gamma_7 \longrightarrow \Gamma_6$, indique l'existence d'un couplage entre les bandes Γ_7 et Γ_8, couplage qui est à l'origine de l'effet observé sur la raie n = 1 fine. Mohler[63] a montré que ce couplage entre les bandes Γ_7 et Γ_8 est dû à l'interaction d'échange entre l'électron et le trou dans les états excitoniques, interaction d'autant plus importante que le rayon excitonique est plus petit[116]. Nos mesures à 4,2°K confirment cette interprétation puisque l'effet linéaire sur la raie $\lambda_2(f)$ est beaucoup plus faible que sur la raie $\lambda_1(f)$ (fig. VI.10a). La détermination de l'énergie d'échange et du paramètre de couplage spin-orbite[63] montre que le rapport de ces deux quantités est négatif, ce qui explique le déplacement linéaire opposé des raies excitoniques 1S fine et diffuse. Dans le cas de CuBr, ce rapport est positif et les signaux sont de même signe.

Les résultats de l'effet électrooptique linéaire en fonction des différentes orientations du champ électrique et de la polarisation sont en bon accord avec les théories exposées au Chapitre II (électrobiréfringence linéaire et théorie généralisée de l'effet du champ électrique sur le tenseur diélectrique complexe), dont les résultats sont résumés dans le tableau II-13. Cependant, il faut remarquer que les résultats de la théorie de l'électrobiréfringence linéaire (variation de Δn) et les résultats de la théorie généralisée, ainsi que les résultats expérimentaux, sont de signes contraires. Cette différence de signe se comprend en explicitant la variation $\frac{\Delta R}{R}$ en fonction de Δn et Δk. En partant de la formule du pouvoir réflecteur R (I.6) :

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \qquad \text{(VI.1)}$$

la différentielle logarithmique en fonction de n et k s'écrit :

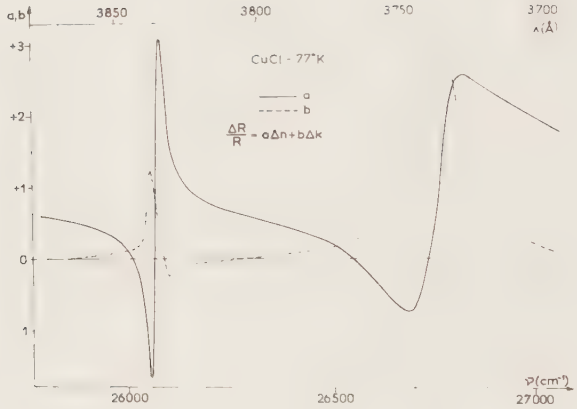


Figure VI.13 - Coefficients a et b de l'expression donnant $\frac{\Delta R}{R}$ en fonction de Δn et Δk pour CuCl à 77°K.

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{4(n^2 - k^2 - 1)}{(n^2-k^2-1)^2 + 4n^2k^2} \Delta n + \frac{8\,nk}{(n^2-k^2-1)^2 + 4n^2k^2} \Delta k$$

ou :

$$\frac{\Delta R}{R} = a\,\Delta n + b\,\Delta k \qquad (VI.3)$$

Connaissant n et k à 77°K * (117), nous avons calculé les coefficients a et b de la relation VI.3, coefficients qui sont représentés sur la figure VI.13 . Si l'on examine le comportement de a au voisinage de la raie 1S diffuse (puisqu'il ne devrait y avoir effet linéaire que sur cette raie), nous remarquons que ce coefficient a est négatif entre 26540 et 26740 cm^{-1} environ, et qu'il est positif en dehors de cet intervalle. Or, les figures VI.4, 6 et 8 montrent que les passages à zéro des structures différentielles associées à la raie 1S diffuse à 85°K sont tous situés aux environs de 26510 et 26720 cm^{-1}. La différence de signe entre les résultats du tableau II-13 s'explique donc bien par le fait que le coefficient a est négatif dans l'intervalle considéré. D'autre part, la figure VI.13 montre également que dans les raies excitoniques, les coefficients a et b sont à peu près équivalents, ce qui confirme que l'on doit tenir compte de n et k.

4.2 Effet quadratique

4.2.1 Raies 1S et 2S fines et raie 1S diffuse

L'effet électrooptique quadratique s'explique par l'effet Stark quadratique sur le mouvement relatif de l'exciton. Nous avons vu au Chapitre I que cet effet Stark quadratique est caractérisé par un déplacement des raies vers les petites énergies, par une diminution de ces raies ou par un élargissement. Le déplacement vers les petites énergies explique les signaux différentiels observés sur les raies n = 1 fine et diffuse (105). Mais, en particulier pour la raie n = 1 fine, les champs appliqués sont sans doute trop

---

* *Je remercie C. Jung et J. Ringeissen d'avoir bien voulu me communiquer leurs résultats d'analyse Kramers-Kronig, concernant n et k dans CuCl à 77°K.*

faibles pour entraîner une diminution d'intensité ou un élargissement appréciables. En effet, le rayon excitonique de cette raie 1S fine étant de l'ordre de 7 Å et l'énergie de liaison de l'ordre de 1520 cm^{-1} [59], le champ d'ionisation E_I défini par l'expression (I.73) est très grand et de l'ordre de 2700 kV/cm.

Par contre, pour la raie $\lambda_2(f)$, avec les valeurs 35 Å pour le rayon excitonique et 960 cm^{-1} pour l'énergie de liaison[59], le champ d'ionisation E_I est beaucoup plus faible et de l'ordre de 340 kV/cm. Le profil de la structure différentielle associée à cette raie $\lambda_2(f)$ peut être interprété comme dû à un élargissement prépondérant, accompagné d'un déplacement vers les petites énergies, comme dans le cas des raies bleues et violettes de Cu_2O.

Les mesures d'électroabsorption et d'électroréflexion quadratiques montrent également l'apparition et le renforcement de la raie λ_{2P} avec le champ électrique, ce qui confirme les mesures antérieures[111]. Cette raie λ_{2P} est une structure fine du niveau n = 2 qui acquiert un caractère partiel S, sous l'effet du champ, phénomène analogue à ceux observés dans la série jaune de Cu_2O. Aucun effet de polarisation sur cette raie n'a pu être décelé, effet qui aurait été susceptible de fournir des renseignements sur la nature et la symétrie de cette transition.

4.2.2 Raies faibles

On observe dans la structure d'ER associée à la raie n = 1 fine, un épaulement faible entre le premier pic positif et le pic négatif intense, à 4,2°K. De plus l'amplitude du pic positif situé à 25820 cm^{-1} augmente sensiblement entre 85°K et 4,2°K. Ces deux phénomènes pourraient être dus à l'apparition d'une raie nouvelle à 4,2°K, sous l'effet du champ électrique. En fait, si l'on considère le spectre de réflexion à champ nul (fig. VI.14a), on remarque aussi un épaulement à 4,2°K qui se traduit par un brutal changement de pente entre le rayon restant et le rayon manquant, à 25865 cm^{-1} (3866 Å). Ringeissen[118] et Staude[114] ont également observé cette anomalie à 4,2°K, mais aucune explication n'a été avancée. Il paraît probable que cette anomalie est liée à la présence de l'exciton longitudinal, observé à proximité immédiate[113,114].

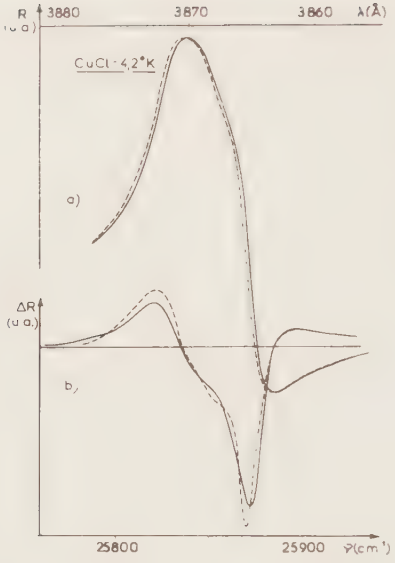


Figure VI.14 -
a) Déplacement de la raie n = 1 fi
de CuCl vers les petites énergies
b) Profils différentiels associés
—— profil expérimental
--- profil obtenu graphiquemer
par déplacement.

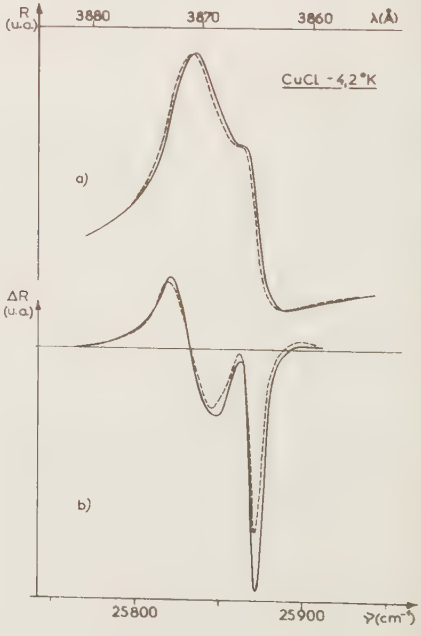


Figure VI.15 -
a) Déplacement de la raie n = 1 fine de CuCl vers les petites énergies
b) Profils différentiels associés
—— profil expérimental
--- profil obtenu graphiquement.

Il semble que cette anomalie, déjà observée dans le spectre de réflexion, corresponde à l'épaulement faible mis en évidence dans le spectre d'électroréflexion à 4,2°K. Ceci est confirmé par une analyse du profil de la structure différentielle associée à la raie n = 1 fine. En effet, si l'on compare le signal ΔR expérimentalement observé au signal différentiel obtenu en considérant un déplacement de l'anomalie de réflexion vers les petites énergies (fig. VI.14 a et b), on constate un assez bon accord entre les deux courbes, quant aux positions des pics, de l'épaulement et du passage à zéro. De plus, nous avons pu confirmer cette interprétation par l'étude du spectre d'électroréflexion d'un échantillon pour lequel cette anomalie à 3866 Å est beaucoup plus marquée (fig. VI.15a). Dans ce cas, le profil différentiel obtenu par un déplacement de l'anomalie de réflexion vers les petites énergies (fig. VI.15b) est aussi en bon accord avec le profil expérimental du signal ΔR.

Dans ces figures VI.14 et 15, on constate également que le premier pic positif d'ER à 25820 cm^{-1} résulte du déplacement vers les petites énergies de l'anomalie de réflexion. Cependant, le renforcement sensible de ce pic entre 85°K et 4,2°K pourrait être dû à l'apparition de la raie paraexcitonique de symétrie Γ_2, sous l'effet du champ électrique. Cette raie paraexcitonique a en effet, été observée à 25814 cm^{-1} dans le spectre d'absorption ou de réflexion de CuCl, soumis à un champ magnétique[113]. Mais, une étude de théorie des groupes sur la représentation Γ_2 dans le groupe T_d (analogue à l'étude de Moskalenko et Bobrysheva dans le groupe O_h[54]), montre que le champ magnétique peut effectivement faire apparaître une raie de symétrie Γ_2, mais non le champ électrique, sauf éventuellement dans l'orientation $\vec{E} \,//\, 110$.

Les comportements des états paraexcitoniques, Γ_2 dans CuCl et Γ_2^+ dans Cu_2O, peuvent être rapprochés : au voisinage de la raie 1S quadrupolaire de la série jaune de Cu_2O (état orthoexcitonique de symétrie Γ_{25}^+), aucune expérience électrooptique, magnétooptique ou piézooptique n'a pu mettre en évidence l'apparition d'une raie faible correspondant à cet état paraexcitonique de symétrie Γ_2^+. Mais, son existence a été déduite du comportement anormal du triplet Zeeman de la raie quadrupolaire 1S jaune[113]. Shmiglyuk[119] a

montré récemment que l'apparition de l'état paraexcitonique Γ_2^+ dans un champ électrique est possible, mais seulement au troisième ordre de la théorie des perturbations, c'est-à-dire suivant une loi en E^6 : cet effet extrêmement faible a peu de chances de pouvoir être détecté. Cette loi en E^6 peut également être déduite par la théorie des groupes : une raie interdite à champ nul est susceptible d'apparaître dans le spectre si elle acquiert un caractère dipolaire électrique Γ_{15}^- (dans le groupe O_h). Pour qu'une raie de symétrie Γ_i puisse acquérir ce caractère dipolaire électrique, sous l'effet du champ, lui-même de symétrie Γ_{15}^-, il faut que le produit $\Gamma_i \times \Gamma_{15}^-$ contienne la représentation associée au dipole électrique Γ_{15}^-. Appliquée à la représentation Γ_2^+, cette règle nous donne :

$$\Gamma_2^+ \times \Gamma_{15}^- = \Gamma_{25}^- \qquad \text{(VI.4)}$$

$$(\Gamma_2^+ \times \Gamma_{15}^-) \times \Gamma_{15}^- = \Gamma_2^+ + \Gamma_{12}^+ + \Gamma_{15}^+ + \Gamma_{25}^+ \qquad \text{(VI.5)}$$

$$(\Gamma_2^+ \times \Gamma_{15}^-) \times \Gamma_{15}^- \times \Gamma_{15}^- = \Gamma_1^- + \Gamma_2^- + 2\Gamma_{12}^- + 3\Gamma_{15}^- + 4\Gamma_{25}^- \qquad \text{(VI.6)}$$

La représentation Γ_{15}^- n'apparaît que dans le produit (VI.6) qui représente le troisième ordre de perturbation (en E^6).

Pour CuCl, l'absence de centre d'inversion permet de prévoir que cet effet sera probablement ramené au deuxième ordre de perturbation. Dans le groupe T_d le dipole électrique et le champ se transforment maintenant suivant la représentation Γ_{25}, et on obtient :

$$\Gamma_2 \times \Gamma_{25} = \Gamma_{15} \qquad \text{(VI.7)}$$

$$(\Gamma_2 \times \Gamma_{25}) \times \Gamma_{25} = \Gamma_2 + \Gamma_{12} + \Gamma_{15} + \Gamma_{25} \qquad \text{(VI.8)}$$

La représentation Γ_{25} apparaît déjà dans le produit (VI.8) qui représente le second ordre de perturbation (en E^4).

Cet effet demeure donc très faible, ce qui explique que l'on ne puisse observer une forte contribution de la raie paraexcitonique Γ_2, mais il peut fournir un argument supplémentaire pour interpréter le pic faible à 25820 cm^{-1} comme le recouvrement d'une

structure faible, associée à la raie Γ_2, et d'un signal dû à la raie n = 1 fine.

Comme l'effet du champ électrique sur le niveau paraexcitonique Γ_2 n'est pas clairement observé, il nous paraît souhaitable d'entreprendre de nouvelles recherches, et en particulier, d'étudier ce spectre dans des champs électrique et magnétique parallèles ou croisés, avec une technique de modulation de la polarisation, afin de déterminer la nature de cette transition.

4.2.3 Structure oscillatoire

Pour la structure oscillatoire observée au-delà de la raie λ_{2P}, (fig. VI.10 b), les positions des différentes structures d'électroréflexion et les positions des raies d'absorption sont en général en assez bon accord. Cependant, les structures de doublet associées aux raies λ_3(f) et λ_3(s) dans l'effet quadratique et dans un champ électrique E = 20 kV/cm, ne sont pas observées en absorption. Dans le cas de λ_3(f), les deux composantes (27280 et 27320 cm^{-1}) sont équidistantes de la position de la raie d'absorption (27300 cm^{-1} - 3663 Å). Pour λ_3(s), la situation est encore plus complexe : dans un champ E = 20 kV/cm, on observe une première composante assez mal résolue à environ 27475 cm^{-1} et une seconde composante à 27550 cm^{-1}, alors que, dans un champ E = 40 kV/cm, l'amplitude augmente mais on n'observe plus qu'un seul pic à 27540 cm^{-1}, assez proche de la position de la raie λ_3(s) dans le spectre d'absorption (27533 cm^{-1} - 3632 Å).

Au-delà de 27700 cm^{-1}, seuls les pics positifs d'électroréflexion correspondent à peu près aux positions des raies d'absorption (ces pics positifs sont, en général, décalés de 20 à 50 cm^{-1} vers les grandes énergies). Mais, les premiers pics négatifs d'ER, à environ 27735 cm^{-1}, 27960 cm^{-1} et 28210 cm^{-1} se trouvent à peu près à la même position qu'une série de minimas observés en photoconductivité[110], minimas plus faibles que ceux qui sont associés aux raies d'absorption et situés 27755, 27999 et 28221 cm^{-1}. Le dernier pic négatif d'ER à 28420 cm^{-1} n'est pas observé en photoconductivité.

L'interprétation antérieure de la structure vibrationnelle[110] n'est pas modifiée par ces résultats, mais nous pouvons

faire quelques remarques complémentaires. En particulier, la distinction entre les raies $\lambda_2(s)$ et $\lambda_3(s)$, satellites des raies $\lambda_2(f)$ et $\lambda_3(f)$, et les raies situées au-delà de $\lambda_2(d)$ qui seraient des satellites de cette raie n = 2 de la série diffuse, avec l'absorption simultanée ou en cascade de plusieurs phonons, ne paraît pas aussi simple, comme l'indiquent Ringeissen, Coret et Nikitine[110]. Nos résultats expérimentaux montrent (fig. VI.10b), que l'écart entre les signaux positifs dus à $\lambda_2(s)$ et $\lambda_2(d)$ est de 232 cm^{-1}, c'est-à-dire exactement du même ordre que l'écart entre les autres structures équidistantes. Les valeurs de ces écarts sont en moyenne de 225 cm^{-1}, valeur très proche de l'énergie 220 cm^{-1} du phonon optique longitudinal.

Des expériences complémentaires plus poussées seraient nécessaires pour expliquer ces différents détails, mais il faut souligner le fait que cette structure oscillatoire, invisible dans le spectre de réflexion conventionnel, est nettement mise en évidence dans le spectre d'électroréflexion.

CHAPITRE VII

ETUDE EXPERIMENTALE DES EFFETS D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR LES SPECTRES OPTIQUES DE PbI_2

1. Introduction

Les propriétés optiques de PbI_2, en l'absence de perturbation, ont été étudiées principalement par Perny, Nikitine et coll.[67,68], Biellmann[72], Greenaway et coll.[73] et Brahms[74]. Au voisinage du bord fondamental, les spectres d'absorption sont caractérisés à 4,2°K par une série excitonique de trois ou quatre raies (fig. VII.1). Aux raies d'absorption correspondent des anomalies de réflexion (fig. VII.2) : les rayons restant et manquant sont très prononcés pour la première raie d'absorption, mais sont beaucoup plus faibles pour les autres raies. Ces raies ont été attribuées à des transitions excitoniques de première classe vers des états S[67].

Nous ne reviendrons pas sur le problème de la position et du nombre des raies excitoniques, exposé brièvement au Chapitre II, et que Tubbs[71] et Biellmann[72] ont discuté en détail. Cependant, il faut remarquer que les échantillons du polytype 2H semblent être caractérisés par les positions des raies excitoniques à 4,2°K à 4966 Å, 4920 Å et 4886 Å [70] ou 4961,5 Å, 4911,5 Å et 4873 Å[72] (il est à noter que dans les deux cas, le spectre d'absorption est déduit du spectre de réflexion par une analyse Kramers-Kronig). Par contre, pour les échantillons d'un autre polytype, sans doute 4H[70], les raies seraient situées à 4947 Å, 4898 Å et 4859 Å[67,70]. Pour l'étude du spectre d'électroabsoption, nous avons sélectionné des monocristaux très minces, préparés par évaporation d'une solution saturée. Nous espérions trouver parmi ces nombreux échantillons quelques spécimens des deux catégories, mais tous les échantillons testés appartenaient à la seconde catégorie (4H).

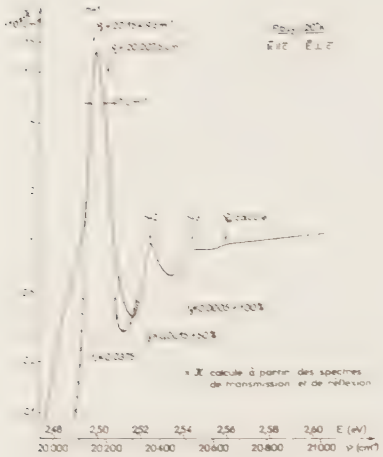


Figure VII.1 - Spectre d'absorption de PbI_2 à 20°K, d'après J. Biellmann[72].

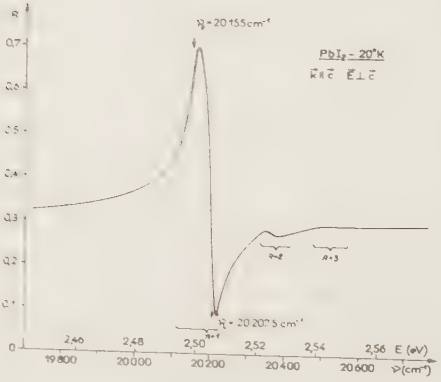


Figure VII.2 - Spectre de réflexion de PbI_2 à 20°K, d'après J. Biellmann[72].

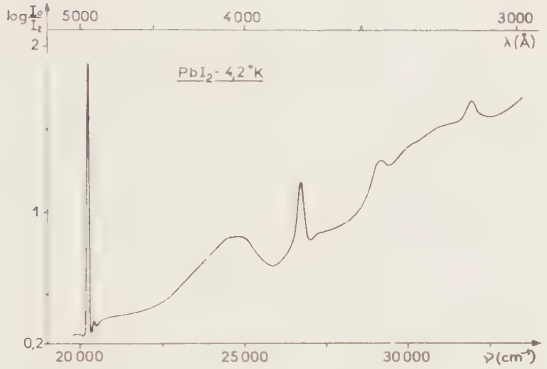


Figure VII.3 - Spectre d'absorption d'un monocristal très mince de PbI_2 à 4,2°K.

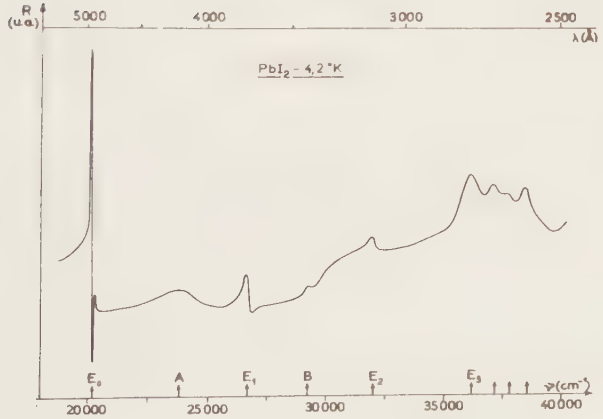


Figure VII.4 - Spectre de réflexion d'un cristal épais de PbI_2 à 4,2°K.

Au-delà du bord fondamental, de nombreuses singularités sont observées. Le spectre d'absorption d'un monocristal très mince de PbI_2 est représenté sur la figure VII.3, à 4,2°K. Ce spectre est limité à 33000 cm^{-1} (∿ 3000 Å), à cause de la trop forte absorption à plus haute énergie. Ce spectre est semblable à celui obtenu antérieurement par Brahms[74] à 77°K, avec des couches sublimées. Le spectre de réflexion d'un cristal épais à 4,2°K (fig. VII.4) est aussi analogue aux spectres étudiés précédemment[70,73,74]. Des notations identiques à celles utilisées pour les spectres ultra-violets de Cu_2O ont été employées dans ces figures. En raison de leur variation avec la température, les singularités E_1 à 26700 cm^{-1} (3745 Å), E_2 à 31940 cm^{-1} (3131 Å) et E_3 à 36135 cm^{-1} (2767 Å) ont été attribuées à des transitions excitoniques[73,74], alors que les pics plus larges, A à 24200 cm^{-1} (4132 Å) et B à 29200 cm^{-1} (3425 Å) correspondraient à des transitions interbandes. Aucune interprétation n'a été proposée pour les structures observées au-delà de 37000 cm^{-1}. On peut également remarquer sur les figures VII.3 et 4 que les positions des différentes singularités coïncident à peu près en absorption et en réflexion, excepté pour le pic A, observé à environ 24750 cm^{-1} (4040 Å) en absorption et à 24000 cm^{-1} (4167 Å) en réflexion.

2. Effets du champ électrique sur la série excitonique fondamentale

Cette étude a été effectuée à 85°K et à 4,2°K, en électroabsorption et en électroréflexion sur des monocristaux très minces, et en électroréflexion uniquement, sur des échantillons épais. Les spectres d'électroabsorption et d'électroréflexion d'un cristal très mince de PbI_2, à 4,2°K et dans un champ électrique E = 15 kV/cm, sont représentés sur la figure VII.5 .

Le spectre d'EA est caractérisé par une importante structure différentielle, composée d'un pic négatif intense et d'un pic positif plus faible. Le passage à zéro de cette structure principale se situe à 20215 cm^{-1} (4947 Å), position du maximum de la raie excitonique n = 1. Les structures suivantes sont beaucoup plus faibles et les pics positifs de ces structures, situés à 20413 cm^{-1} (4899 Å), 20580 cm^{-1} (4859 Å) et 20720 cm^{-1} (4826 Å),

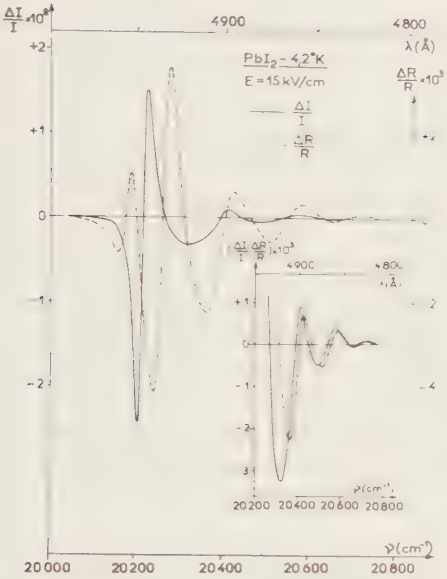


Figure VII.5 - Spectres d'électro-absorption et d'électroréflexion d'un cristal mince de PbI_2 à 4,2°K et dans un champ électrique E = 15 kV/cm.

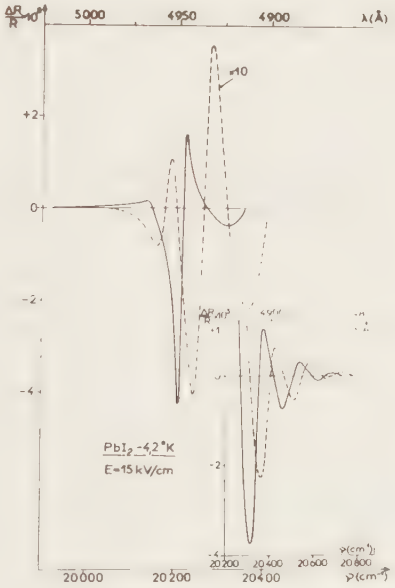


Figure VII.6 - Spectres d'électroréflexion d'un cristal mince et d'un cristal épais de PbI_2 à 4,2°K et dans un champ électrique E = 15 kV/cm :

——— : cristal épais

---- : cristal mince

correspondent assez bien avec les positions des raies n = 2 (4898 Å), n = 3 (4859 Å) et n = ∞ (4830 Å), observées avec ce type d'échantillon[67].

Le spectre d'ER du même cristal très mince est plus complexe : une première structure assez faible, centrée à 20175 cm^{-1} (4957 Å) correspond à un rayon manquant anormal, situé à 4956,5 Å, et observé seulement dans les spectres de réflexion d'échantillons très minces par Nikitine et coll.[67]. La structure suivante, symétrique et plus intense, centrée à 20260 cm^{-1} (4936 Å), est associée à la raie n = 1. Les deux pics négatif et positif de cette structure sont déplacés d'environ 40 cm^{-1} vers les grandes énergies, par rapport aux pics correspondants d'EA. Les autres structures d'ER plus faibles, également déplacées vers les grandes énergies, mais d'environ 10 à 20 cm^{-1} par rapport aux structures correspondantes d'EA, sont associées aux raies excitoniques n = 2 et n = 3.

Les spectres d'électroréflexion, à 4,2°K, d'un échantillon mince et d'un cristal épais, dans un champ électrique E = 15 kV/cm, sont comparés dans la figure VII.6 . D'importantes différences entre les deux spectres peuvent être remarquées, et en particulier, l'intensité des signaux, environ dix fois plus forte pour l'échantillon épais. La structure différentielle d'ER pour l'échantillon épais se compose d'un pic positif faible, suivi d'un pic négatif très intense et d'un second pic positif un peu plus faible. Le passage à zéro entre les deux pics les plus intenses se situe à 20215 cm^{-1} (4947 Å), position du rayon manquant de réflexion. On n'observe plus la structure de plus petite énergie, associée au rayon manquant anormal, mais on obtient un décalage d'environ 45 cm^{-1} vers les petites énergies, par rapport aux pics d'ER de l'échantillon très mince. Enfin, la séparation entre les pics négatif et positif augmente sensiblement entre l'échantillon épais et l'échantillon mince (de 15 à 38 cm^{-1}). Les structures suivantes sont également décalées d'environ 50 cm^{-1} vers les petites énergies pour l'échantillon épais, mais il est à noter que les amplitudes sont maintenant du même ordre de grandeur pour les deux types de cristaux.

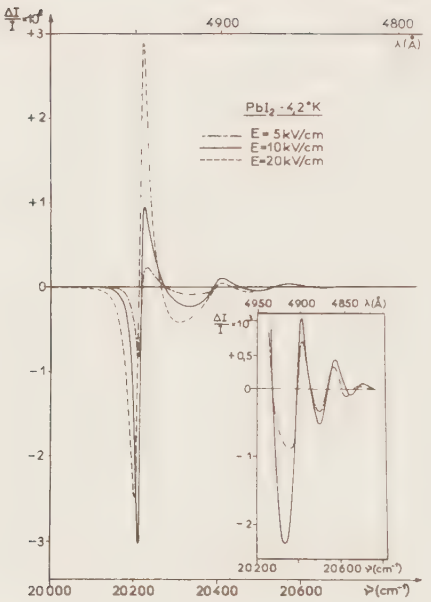


Figure VII.7 - Spectres d'électro-absorption de PbI_2 à 4,2°K, en fonction du champ électrique.

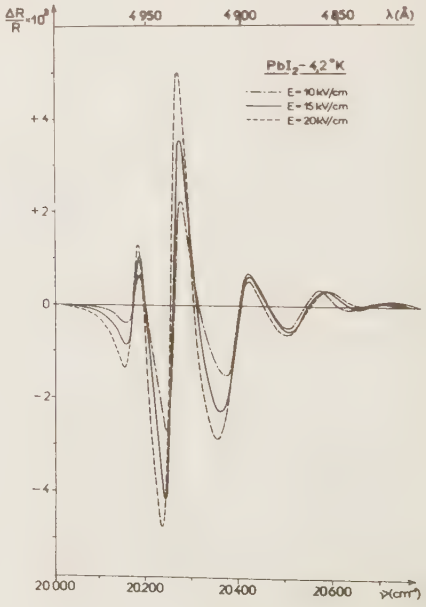


Figure VII.8 - Spectres d'électroréflexion d'un cristal mince de PbI_2 à 4,2°K, en fonction du champ électrique.

Ces résultats préliminaires sur les effets du champ électrique sur les spectres d'absorption et de réflexion de PbI_2 ont été complétés par l'étude des variations des spectres d'électroabsorption et d'électroréflexion, en fonction du champ électrique et de la température. L'étude de l'anisotropie de ces spectres en fonction de la polarisation de la lumière a aussi été effectuée, mais nous n'avons détecté aucun effet notable.

2.1 Variation en fonction du champ électrique

La figure VII.7 représente les spectres d'électroabsorption à 4,2°K, dans des champs électriques compris entre 5 et 20 kV/cm. Ces spectres sont caractérisés par l'importante variation de la structure différentielle associée à la raie excitonique n = 1. A champ faible (E = 5 et 10 kV/cm), le pic négatif de cette structure est beaucoup plus intense que le pic positif. Quand le champ électrique augmente, cette structure est légèrement déplacée vers les petites énergies, mais surtout, alors que le pic positif augmente avec le champ, le pic négatif a une amplitude qui diminue pour les champs supérieurs à 10 kV/cm. Dans le champ E = 20 kV/cm, la structure d'EA est à peu près symétrique, le pic positif étant légèrement plus intense que le pic négatif.

Les spectres d'ER, à 4,2°K pour différents champs électriques, sont représentés sur les figures VII.8 (échantillon très mince) et VII.9 (échantillon épais). Pour l'échantillon mince, (fig. VII.8), les structures associées au rayon manquant anormal et à la raie excitonique n = 1 se déplacent légèrement vers les petites énergies quand le champ électrique augmente; le pic négatif au voisinage de 20365 cm^{-1} est plus déplacé vers les petites énergies. La structure suivante, associée à la raie n = 2 et centrée à environ 20460 cm^{-1} ne se déplace pratiquement pas, tandis que les deux dernières structures (n = 3 et n = ∞) sont sensiblement déplacées vers les grandes énergies. D'autre part, alors que l'amplitude des premières structures augmente fortement avec le champ électrique, on n'observe que de très faibles variations de l'amplitude des structures au-delà de 20400 cm^{-1}. Pour l'échantillon épais, quoique les formes de raies soient très différentes,

on observe à peu près les mêmes phénomènes (fig. VII.9).

2.2 Variation en fonction de la température

Les spectres d'EA, dans un champ électrique E = 20 kV/cm, à 4,2°K et 85°K, sont comparés dans la figure VII.10 . De même, les spectres d'ER des échantillons minces et épais dans le champ E = 20 kV/cm, à 4,2°K et 85°K, sont représentés sur les figures VII.11 et 12. Avant de décrire plus en détail chacune de ces figures, plusieurs caractéristiques communes peuvent être relevées : les structures différentielles associées à la raie n = 1, beaucoup plus intenses à 4,2°K qu'à 85°K, sont assez fortement élargies à 85°K ; de plus, le profil de ces structures est profondément modifié entre 4,2°K et 85°K.

Dans les spectres d'EA (fig. VII.10), alors que la structure différentielle associée à la raie n = 1 est à peu près symétrique à 4,2°K, cette structure est caractérisée à 85°K par un pic positif assez intense entouré de deux pics négatifs plus faibles. Ce pic positif est situé à peu près à la même position que le pic négatif à 4,2°K, soit 20205 cm^{-1} (4949 Å), c'est-à-dire très proche du maximum de la raie n = 1. Les structures associées aux raies n = 2 et n = 3 sont fortement atténuées à 85°K, et la raie n = 2 ne se traduit plus que par un épaulement au voisinage de 20400 cm^{-1}.

Dans les spectres d'ER du même échantillon mince, utilisé en électroabsorption, la structure associée au rayon manquant anormal n'est plus résolue à 85°K (fig. VII.11) et se mélange avec la structure associée à la raie n = 1. Cette structure d'ER associée à la raie n = 1, comme en électroabsorption, est très dissymétrique à 85°K et elle est aussi caractérisée par un pic positif intense à 20252 cm^{-1}, entouré de deux pics négatifs plus faibles. La raie n = 2 apparaît comme un épaulement et les structures de plus grande énergie disparaissent pour ne laisser qu'une faible oscillation très large.

Dans le cas des spectres d'électroréflexion d'un échantillon épais (fig. VII.12), et contrairement aux deux cas précédents, la structure associée à la raie n = 1, très dissymétrique à 4,2°K, devient plus symétrique à 85°K. La structure à 85°K est

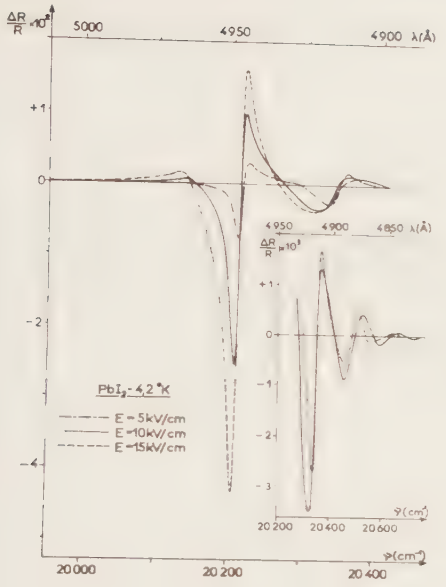


Figure VII.9 - Spectres d'électro-réflexion d'un cristal épais de PbI_2 à 4,2°K, en fonction du champ électrique.

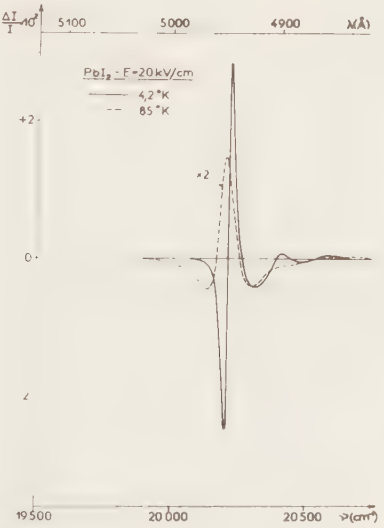


Figure VII.10 - Spectres d'électroabsorption de PbI_2 à 85°K et 4,2°K, dans un champ électrique E = 20 kV/cm.

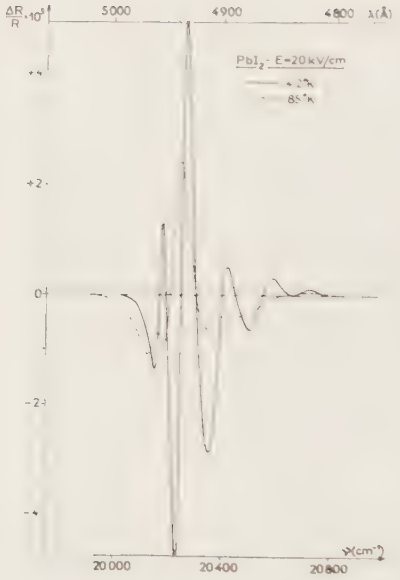


Figure VII.11 - Spectres d'électroréflexion d'un cristal très mince de PbI_2 à 85°K et 4,2°K, dans un champ électrique E = 20 kV/cm.

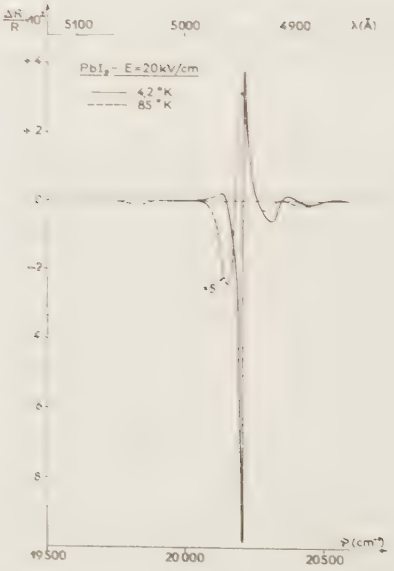


Figure VII.12 - Spectres d'électroréflexion d'un cristal épais de PbI_2 à 85°K et 4,2°K, dans un champ électrique E = 20 kV/cm.

déplacée vers les petites énergies, d'environ 30 cm^{-1} (cette valeur est une moyenne à cause de l'élargissement, en réalité, le déplacement est d'environ 50 cm^{-1} pour le pic négatif et 10 cm^{-1} pour le pic positif). De même que précédemment, les structures associées aux autres raies sont réduites à 85°K, cependant, on observe encore une structure distincte, quoique très faible, pour la raie n = 2.

Le comportement des pics négatif (I) et positif (II), associés à la raie n = 1, en fonction du champ électrique, est représenté sur les figures VII.13, 14 et 15. Dans ces figures, nous avons reporté en coordonnées logarithmiques les valeurs absolues des quantités $\frac{\Delta I}{I}$ et $\frac{\Delta R}{R}$ (pour les échantillons mince et épais), aux deux températures de 4,2°K et 85°K.

En EA (fig. VII.13), on retrouve à 4,2°K la variation importante et surprenante du pic négatif I qui diminue à partir d'un champ électrique E = 15 kV/cm, alors que le pic positif II varie linéairement. Les droites obtenues pour les pics I et II (jusqu'à 10 kV/cm, pour le pic I) sont parallèles, et leur pente est environ de 1,8 . A 85°K, on remarque l'inversion des pics I' et II', le pic positif étant maintenant beaucoup plus intense que le pic négatif, mais surtout, la variation des deux pics est linéaire, les deux droites sont parallèles, mais la pente n'est plus que de l'ordre de 1,5 .

En ER avec un échantillon mince (fig. VII.14), on observe aussi une saturation à 4,2°K, plus prononcée pour le pic négatif I que pour le pic positif II; les deux droites représentatives assez rapprochées (la structure est relativement symétrique) sont parallèles à l'origine et leur pente est environ 1,6 . A 85°K, on retrouve l'inversion d'intensité des pics I' et II', le pic positif II' étant nettement plus intense que le pic négatif I'. Par contre, on n'observe pas de saturation et la pente des droites est de 1,9 .

Les courbes relatives aux structures d'électroréflxion d'un échantillon épais (fig. VII.15) montrent aussi l'inversion d'intensité des pics I et II entre 4,2°K et 85°K. Mais, contrairement au cas précédent, la structure très dissymétrique à 4,2°K devient plus symétrique à 85°K. A 4,2°K, les deux droites parallèles ont une pente d'environ 1,8 . A 85°K, on observe une saturation dans les champs plus forts appliqués, la pente des droites à l'origine n'est à peu près que de 1,5 .

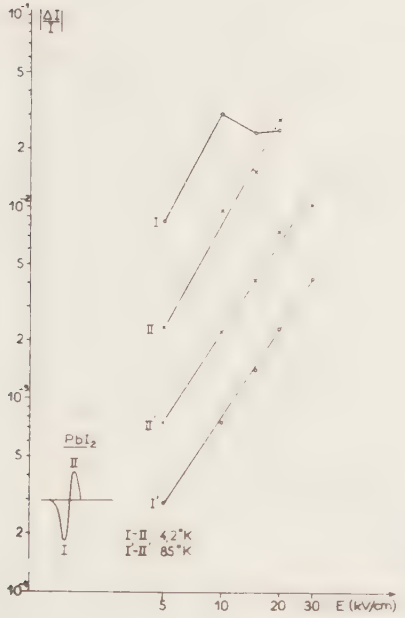


Figure VII.13 - Amplitudes des pics d'électroabsorption associés à la raie n = 1 de PbI_2, en fonction du champ électrique, à 4,2°K et 85°K.

Figure VII.14 - Amplitudes des pics d'électroréflexion associés à la raie n = 1, pour un échantillon mince de PbI_2, en fonction du champ électrique, à 4,2°K et à 85°K.

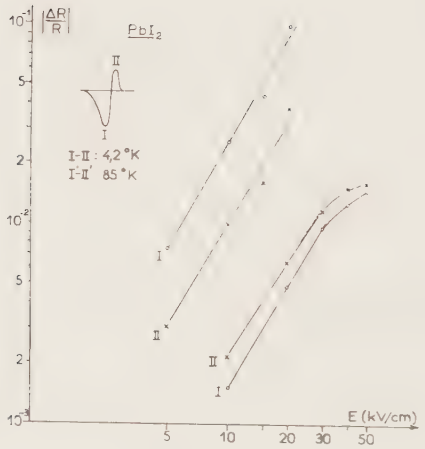


Figure VII.15 - Amplitudes des pics d'électro-réflexion associés à la raie excitonique n = 1 pour un cristal épais de PbI_2, en fonction du champ électrique, à 4,2°K et à 85°K.

	Maximums d'absorption	Electroabsorption		Maximums de réflexion	Electroréflexion	
		Pic positif	Pic négatif		Pic négatif	Pic positif
E_1	26710 cm^{-1} 3744 Å	26760 cm^{-1} 3737 Å	26920 cm^{-1} 3715 Å	26700 cm^{-1} 3745 Å	26780 cm^{-1} 3734 Å	26890 cm^{-1} 3718 Å
B	29170 cm^{-1} 3428 Å	29180 cm^{-1} 3427 Å	29510 cm^{-1} 3389 Å	29200 cm^{-1} 3425 Å	29270 cm^{-1} 3416 Å	29570 cm^{-1} 3382 Å
E_2	31940 cm^{-1} 3131 Å	31980 cm^{-1} 3127 Å	32140 cm^{-1} 3111 Å	31920 cm^{-1} 3133 Å	31940 cm^{-1} 3131 Å	32060 cm^{-1} 3119 Å

Tableau VII-1.

Positions des pics d'électroabsorption et d'électroréflexion, comparées aux positions des singularités des spectres d'absorption et de réflexion.

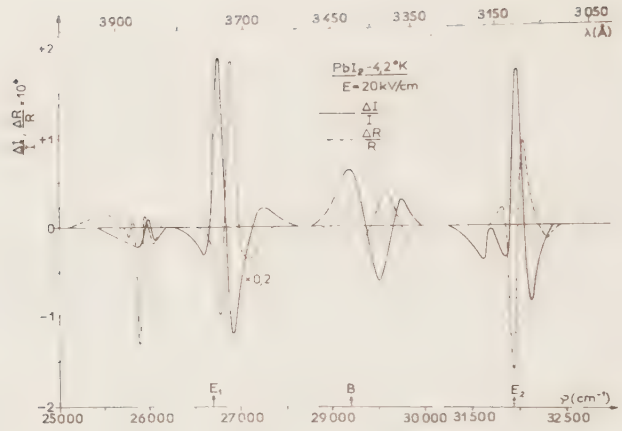


Figure VII.16 - Spectre d'électroabsorption d'un cristal mince et spectre d'électroréflexion d'un cristal épais de PbI_2, dans l'ultra-violet, à 4,2°K et dans un champ électrique E = 20 kV/cm.

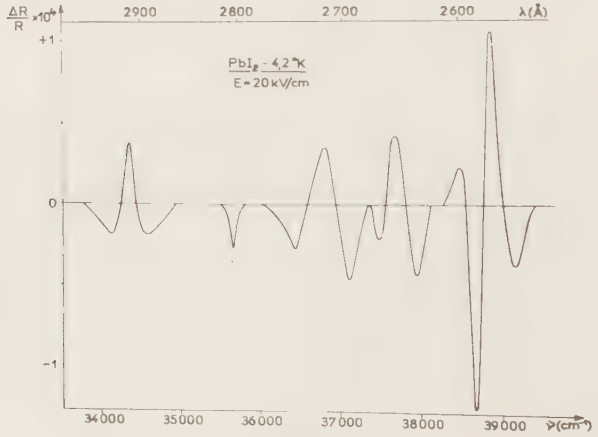


Figure VII.17 - Spectre d'électroréflexion d'un cristal épais de PbI_2 dans l'ultra-violet à 4,2°K et dans un champ électrique E = 20 kV/cm.

3. Spectres d'électroabsorption et d'électroréflexion de PbI_2 dans l'ultra-violet

Les spectres d'électroabsorption et d'électroréflexion de PbI_2, dans l'ultra-violet, à 4,2°K et dans un champ électrique E = 20 kV/cm, sont représentés sur les figures VII.16 et 17. Dans la figure VII.16, le spectre d'EA d'un cristal très mince est comparé au spectre d'ER d'un cristal épais (le spectre d'ER du cristal mince a été aussi étudié, mais on n'y observe qu'une très faible structure au voisinage de 27000 cm^{-1}, ceci est probablement dû à des défauts de surface plus importants sur le cristal très mince). Les deux spectres de la figure VII.16 sont dominés par deux structures principales, centrées respectivement à 26800 et 32000 cm^{-1}. Le tableau VII-1 donne les positions des principaux pics d'EA et d'ER comparées aux positions des singularités correspondantes des spectres d'absorption et de réflexion (fig. VII.3 et 4).

On remarque dans ce tableau et dans la figure VII.16 que les pics positifs d'EA coïncident à peu près avec les pics négatifs d'ER. Notons aussi que le premier pic (positif en EA et négatif en ER) est à peu près situé à la position de la singularité à champ nul, ou très légèrement décalé vers les grandes énergies.

Une structure d'électroréflexion relativement intense est de plus observée à 25900 cm^{-1} (3681 Å), alors que la structure d'électroabsorption correspondante est très faible. Par ailleurs, aucune singularité n'est observée à cet endroit dans les spectres d'absorption ou de réflexion. Par contre, aucune structure n'est détectée au voisinage du large maximum A.

Au-delà de 33000 cm^{-1} (fig. VII.17), d'autres structures sont observées dans le spectre d'électroréflexion. La première structure, centrée à environ 34300 cm^{-1} (2915 Å), correspond à un épaulement faible et mal résolu dans le spectre de réflexion de la figure VII.4 . Une structure faible et fine se situe à 35650 cm^{-1} (2805 Å), ce qui ne correspond à aucune singularité du spectre de réflexion. Des structures complexes, centrées au voisinage de 37000 cm^{-1} (2700 Å) et 37800 cm^{-1} (2645 Å), correspondent aux maximas de réflexion à 36135 cm^{-1} (E_3), 37000 et 37900 cm^{-1}. La dernière structure, assez intense et à peu près symétrique, est

centrée à 38800 cm^{-1} (2577 Å), elle est associée au pic de réflexion situé à 38560 cm^{-1} (2593 Å).

La variation en fonction du champ électrique du spectre d'électroréflexion d'un échantillon épais a été étudiée à 85°K (fig. VII.18 et 19). Pour les faibles énergies (fig. VII.18), on observe une structure faible et très large associée au maximum A, et qui se renforce peu avec le champ électrique. Nous avons noté ci-dessus que dans un champ E = 20 kV/cm, à 4,2°K, on n'observe pas d'effet au voisinage de ce maximum A (fig. VII.18), ceci était probablement dû au fait que le champ électrique appliqué était trop faible. La structure à 25900 cm^{-1} se renforce un peu, de même que la structure à 29500 cm^{-1} associée au pic B, quand le champ électrique augmente. On observe une importante variation de l'amplitude de la structure associée au pic E_1, cette augmentation d'intensité est accompagnée d'un léger déplacement vers les petites énergies. A plus grande énergie (fig. VII.19), on observe aussi une variation assez importante de l'amplitude des structures à 32000 cm^{-1} (E_2) et à 38700 cm^{-1}. Les structures à 34300 cm^{-1} et au voisinage de 37000 cm^{-1} varient beaucoup moins. La structure faible à 35650 cm^{-1} n'est plus observée.

La variation du spectre d'électroabsorption avec la température est représentée sur la figure VII.20 (dans cette figure, nous avons dû représenter le spectre d'EA à 85°K dans un champ de 30 kV/cm car dans un champ de 20 kV/cm, un effet très faible n'a été détecté qu'au voisinage de la singularité E_1'. On n'observe pratiquement pas d'effet sur la structure faible autour de 26000 cm^{-1}. Les structures associées aux pics E_1, B et E_2 sont nettement renforcées à 4,2°K. De plus, la structure E_1 est plus fine à cette température (la distance entre les pics positif et négatif diminue d'environ 60 cm^{-1} entre 85°K et 4,2°K), un déplacement vers les grandes énergies par rapport à sa position à 85°K est également notable. La structure associée au pic B est très élargie à 85°K, il en est de même pour la structure E_2. Mais, pour cette structure E_2, on observe un déplacement vers les petites énergies à 4,2°K, contrairement à la structure E_1.

Les figures VII.21 et 22 représentent les spectres d'électroréflexion d'un cristal épais, dans un champ électrique E = 20 kV/cm, à 4,2°K et à 85°K. On observe une forte augmentation

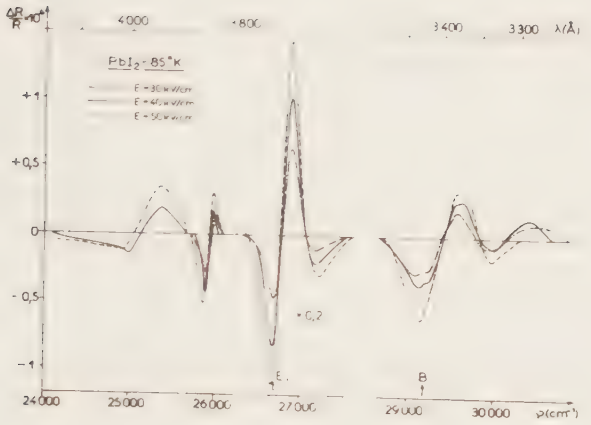


Figure VII.18

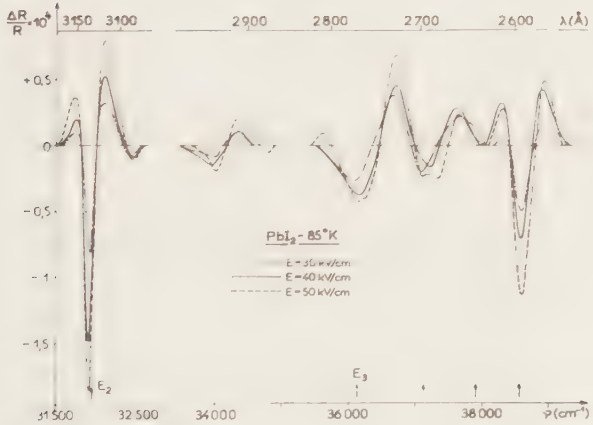


Figure VII.19

Spectres d'électroréflexion d'un échantillon épais de PbI_2 à 85°K, en fonction du champ électrique.

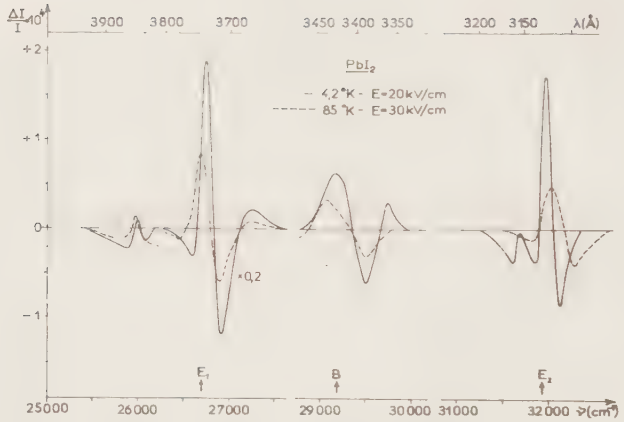


Figure VII.20 - Spectres d'électroabsorption de PbI_2 à 85°K et 4,2°K.

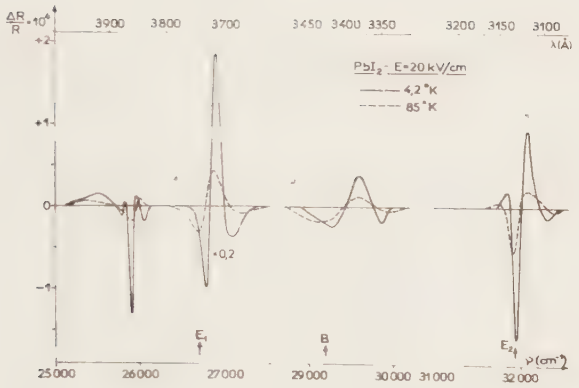


Figure VII.21

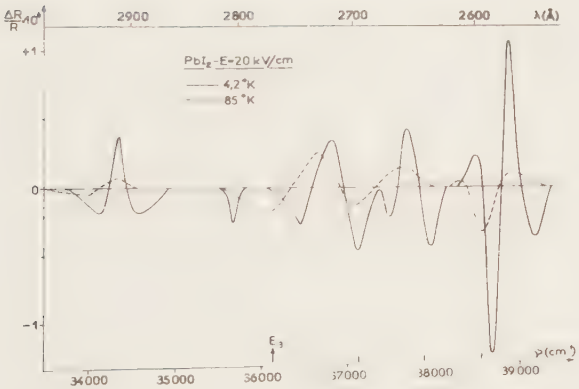


Figure VII.22

Spectres d'électroréflexion d'un cristal épais de PbI_2 à 85°K et 4,2°K, dans un champ électrique E = 20 kV/cm.

d'amplitude de presque toutes les structures à 4,2°K. Dans le proche ultra-violet (fig. VII.21), on remarque la forte augmentation d'intensité à 4,2°K des structures à 25900 cm^{-1} et 27000 cm^{-1} (E_1), cette dernière structure étant également plus fine et déplacée vers les grandes énergies. La structure associée au pic B se renforce à 4,2°K, mais beaucoup moins que les autres structures de cette figure. La structure différentielle au voisinage de 32000 cm^{-1} (E_2) est fortement augmentée et plus fine à 4,2°K, mais le pic négatif principal est déplacé d'environ 40 cm^{-1} vers les grandes énergies, et non vers les petites énergies, comme dans la figure VII.20 . A plus grande énergie (fig. VII.22), on observe une augmentation assez forte et un changement de profil des structures à 34000 et 37000 cm^{-1}. Un renforcement notable de la dernière structure à 38800 cm^{-1} est obtenu à 4,2°K, ce renforcement est accompagné d'une diminution de largeur et d'un déplacement faible vers les grandes énergies.

4. Discussion et interprétation

Les résultats expérimentaux concernant les spectres d'électroabsorption et d'électroréflexion de PbI_2 mettent en évidence un effet du champ électrique très marqué sur la raie excitonique n = 1, mais beaucoup plus faible sur les autres raies de la série ainsi que sur les singularités de plus grande énergie. Ces résultats révélent également une très forte variation des spectres différentiels en fonction de la température. Une interprétation des structures observées peut être donnée pour les raies excitoniques au voisinage du bord fondamental. Dans l'ultra-violet, une telle analyse est beaucoup plus délicate et la distinction entre les transitions excitoniques et interbandes est un problème complexe. Dans cette région du spectre, seules quelques conclusions qualitatives peuvent être suggérées. Cependant, cette étude permet d'apporter quelques arguments pour l'interprétation de différentes singularités.

4.1 Discussion des résultats obtenus au voisinage du bord fondamental

Pour analyser et discuter le profil des structures d'EA de la raie excitonique n = 1 à 4,2°K, nous avons déterminé le profil de la raie à champ nul, puis nous avons introduit un déplacement ou un élargissement (ou les deux à la fois) dans l'expression qui donne ce profil, pour rendre compte de l'effet du champ électrique, d'après la théorie du Chapitre I.

Le profil de la raie excitonique n = 1 de PbI_2 n'a pas été déterminé, à notre connaissance. Nous avons donc supposé, conformément à la théorie de Toyozawa[120], que cette raie a un profil lorentzien, mais dissymétrique. Nous avons donc essayé de représenter ce profil à l'aide d'une expression[94] :

$$d.K(0) = \text{Log}\frac{I_0}{I_t} = \frac{1}{\log e} D \frac{\overline{\Delta\nu}_{1/2}^2 - 2\delta(\nu-\nu_0)}{\overline{\Delta\nu}_{1/2}^2 + (\nu - \nu_C)^2} \qquad \text{(VII.1)}$$

où d est l'épaisseur de l'échantillon, K(0) le coefficient d'absorption à champ nul, $\overline{\Delta\nu}_{1/2}$ la demi-largeur moyenne de la raie, δ le coefficient de dissymétrie et D, une constante évaluée à partir de la relation[94] :

$$D \simeq \overline{\Delta\nu}_{1/2} \log \frac{I_0}{I_t}(\nu_{max}) \qquad \text{(VII.2)}$$

ν_{max} étant la position du maximum de la raie, alors que la position vraie ν_0 est donnée par :

$$\nu_0 = \nu_{max} + \delta\,\overline{\Delta\nu}_{1/2} \qquad \text{(VII.3)}$$

En utilisant les valeurs $\overline{\Delta\nu}_{1/2} = 20\ cm^{-1}$ et $\delta = -0,2$, on obtient un accord relativement satisfaisant entre la courbe d'absorption expérimentale et la courbe calculée (fig. VII.23). On peut remarquer que la largeur de la raie ($2\overline{\Delta\nu}_{1/2} = 40\ cm^{-1}$) est en excellent accord avec les mesures de Gähwiller et Harbeke[70] et de Biellmann[72].

En ajoutant un paramètre de déplacement ou d'élargissement dans l'expression VII.1, on peut déterminer la quantité

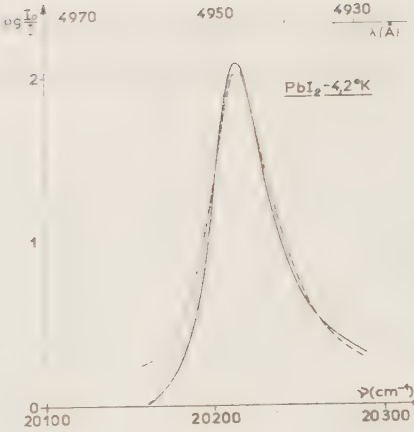


Figure VII.23 - Profils de la raie d'absorption excitonique n = 1 de PbI_2 à 4,2°K :
---- profil expérimental
——— profil calculé

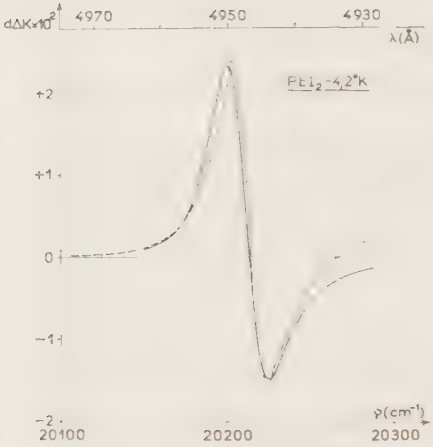


Figure VII.24

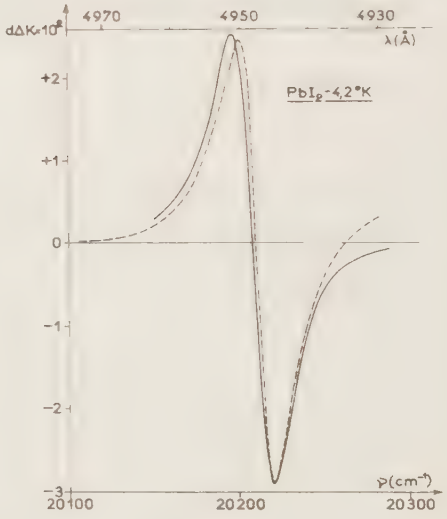


Figure VII.25

Profils de la structure d'électroabsorption associée à la raie excitonique n = 1 de PbI_2 à 4,2°K :

--- profil expérimental (E = 15 kV/cm)
——— profil calculé (déplacement 0,12 cm^{-1})

---- profil expérimental (E = 20 kV/cm)
——— profil calculé (déplacement 0,15 cm^{-1} et élargissement 0,08cm^{-1})

d.K(E), où K(E) est le coefficient d'absorption en présence du champ électrique $\vec{E}$. On calcule ensuite la quantité :

$$d.\Delta K_{cal} = d\,[K(E) - K(0)]$$

Cette quantité $d.\Delta K_{cal}$ peut alors être comparée aux valeurs expérimentales $d.\Delta K_{exp} = -\frac{\Delta I}{I}$. Les figures VII.24 et 25 montrent ces comparaisons, effectuées pour des champs électriques E = 15 kV/cm et E = 20 kV/cm. Dans la figure VII.24 (E = 15 kV/cm), la courbe calculée est obtenue en prenant un déplacement de 0,12 cm^{-1} vers les petites énergies. Dans la figure VII.25 (E = 20 kV/cm), nous avons considéré à la fois un déplacement de 0,15 cm^{-1} vers les petites énergies et un élargissement de 0,08 cm^{-1}. Dans les deux cas, l'accord entre les courbes calculées et expérimentales est assez bon, si l'on excepte la région de plus grande énergie, où la structure différentielle associée à la raie n = 2 intervient dans la courbe expérimentale.

Les très faibles valeurs des déplacements déterminés de cette façon peuvent sembler assez surprenantes, a priori. Il est donc intéressant de les comparer avec les valeurs obtenues par la théorie des perturbations, dans la limite des champs faibles. La relation (I.85) donne l'énergie du niveau excitonique 1S pour un champ réduit f, déterminé par l'expression (I.71) :

$$\frac{\mathcal{E}_{nim}}{R_{exc}} = -1 - \frac{9}{8} f^2 \qquad \text{(VII.4)}$$

où $\mathcal{E}_{nim} = \mathcal{E}_{110}$ est l'énergie du niveau 1S excitonique et R_{exc} est la constante de Rydberg de ce niveau. Cependant, en raison de la grande dispersion des valeurs données pour la constante de Rydberg, il est préférable de transformer cette relation. Sachant, d'après les expressions (I.69) et (I.71) que :

$$R_{exc} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2\varepsilon^2} = \frac{e^2}{2\varepsilon a_{exc}} \qquad \text{(VII.5)}$$

$$f = \frac{E}{R_{exc}/ea_{exc}}$$

où ε est la constante diélectrique et a_{exc} le rayon excitonique, on obtient :

$$\Delta\mathcal{E} = -\frac{9}{4}\,\varepsilon\,a_{exc}^{3}\,E^{2} \qquad \text{(VII.6)}$$

Cette relation est semblable à celle qui donne le déplacement quadratique de l'état hydrogénoïde 1S dans un champ électrique E [3].

Avec les valeurs a_{exc} = 12 Å [67], ε = 6,25 [121] et E = 15 kV/cm, on obtient un déplacement $\Delta\mathcal{E}$ = - 0,31 cm^{-1} (le signe moins indique un déplacement vers les petites énergies). Ce déplacement calculé, plus grand que le déplacement déterminé précédemment (- 0,12 cm^{-1}), est cependant, du même ordre de grandeur. Inversement, en prenant $\Delta\mathcal{E}$ = - 0,12 cm^{-1} dans l'expression (VII.6), on obtient une valeur a_{exc} = 9 Å, valeur un peu faible, mais qui représente un bon ordre de grandeur du rayon excitonique de la raie n = 1.

A partir de cette analyse du profil de la structure différentielle associée à la raie excitonique n = 1, on peut conclure que le champ électrique a pour effet de déplacer la raie vers les petites énergies, à champ faible (E $\lesssim$ 15 kV/cm), et que, pour des champs électriques plus forts, un élargissement s'ajoute au déplacement vers les petites énergies. Cette analyse explique parfaitement les variations de profil de la structure différentielle associée à la raie n = 1, en fonction du champ électrique.

D'autre part, les formes de raies des structures différentielles d'électroabsorption et d'électroréflexion sont très différentes entre 85°K et 4,2°K (fig. VII.10-12). A 85°K, ces profils semblent correspondre à un élargissement prépondérant de la raie sous l'effet du champ électrique [105]. Cette différence très marquée entre les deux températures résulte probablement de l'importante augmentation de la largeur de raie entre 4,2°K et 85°K : cette largeur de raie, d'environ 40 cm^{-1} à 4,2°K, est proche de 80 cm^{-1} à 85°K. De plus, la raie n = 1 semble être plus symétrique à 85°K.

Pour les autres raies de la série, les structures d'électroabsorption, toujours assez faibles, ont leurs pics positifs situés à peu près à la position des raies à champ nul. Ceci semble indiquer que ces structures sont dues à un élargissement prépondérant

des raies sous l'effet du champ électrique. Mais ces structures différentielles associées aux raies n = 2 et n = 3 ont un comportement inhabituel en fonction du champ électrique : on n'observe que de très faibles variations d'amplitude de ces structures quand le champ augmente. Dans un travail récent, Bordas et Davis[122] ont observé le même phénomène dans le spectre d'électroabsorption de cristaux très minces de PbI_2 à 80°K : ils obtiennent un effet très intense pour la raie n = 1, alors que la raie n = 2 ne se traduit que par un faible épaulement. Ces auteurs interprétent ces résultats en supposant i) que la raie située à 4898 Å n'est pas la raie n = 2 de la série excitonique, comme l'avaient déjà suggéré Baldini et Franchi[123] et ii) que la raie n = 1 a une énergie de liaison beaucoup plus faible que les valeurs admises jusqu'à présent (de l'ordre de 500 cm^{-1}) et serait inférieure à 360 cm^{-1}, et peut-être même de l'ordre de 80 cm^{-1} seulement. Cette interprétation nous paraît cependant discutable :

1) l'interprétation des raies excitoniques de PbI_2 en deux séries différentes a été récemment contredite par Harbeke et coll.[124], qui ont expliqué la position anormale de la raie n = 1 (par rapport à la position calculée avec une formule hydrogénoïde) par une importante correction de cellule centrale et qui ont montré que la raie n = 2 a un comportement bien explicable dans les composés $Pb_xCd_{1-x}I_2$

2) le fait que la raie située à 4898 Å ne serait pas la raie n = 2 de la série, mais plutôt la raie n = 1 d'une deuxième série, n'explique pas la faible amplitude, ni surtout la faible variation d'amplitude, de la structure différentielle associée

3) l'énergie de liaison d'environ 80 cm^{-1} (10 meV) de la raie n = 1 semble aussi peu probable : l'exciton 1S devrait alors être en grande partie ionisé à 80°K, l'énergie thermique étant alors presque égale à l'énergie de liaison (kT = 7 meV - 55 cm^{-1})

Enfin, le très faible signal entre 20360 cm^{-1} (4847 Å) et 20760 cm^{-1} (4817 Å) correspond probablement au bord d'absorption fondamental (ν_∞), observé à 4830 Å par Nikitine et coll.[67]. Cet effet très faible sur la transition interbande montre que l'effet du champ électrique sur les excitons voisins est certainement prédominant.

En conclusion, nos résultats d'électroabsorption et d'électroréflexion, en particulier à 4,2°K, où nous observons des structures bien distinctes, quoique faibles, pour les raies n = 2 et n = 3, permettent de confirmer les conclusions de Harbeke et coll.[124] qui ont montré que les excitons dans PbI_2 doivent être classés dans une seule série excitonique. Nos mesures montrent que les effets du champ électrique sur cette série excitonique fondamentale correspondent à l'effet Stark quadratique des excitons, qui se traduit par un déplacement ou un élargissement des raies (ou les deux ensemble).

4.2 Effets du champ électrique sur les transitions ultra-violettes

Dans les spectres électrooptiques, au-delà du bord fondamental, il est toujours difficile de distinguer les transitions excitoniques des transitions interbandes. Différentes raisons sont à l'origine de cette ambiguïté. Tout d'abord, dans le cas de PbI_2, les transitions optiques ne peuvent être interprétées que sur la base d'un schéma des bandes incomplet. D'autre part, aucune étude théorique de l'effet du champ électrique sur les excitons au-delà du bord fondamental (excitons métastables) n'a été développée. Il est donc pratiquement impossible d'identifier les différentes transitions observées et de les localiser dans la zone de Brillouin. Cependant, la comparaison des comportements des structures différentielles ultra-violettes et de la raie excitonique n = 1, en fonction du champ électrique et de la température, permet de déduire quelques arguments qualitatifs pour l'identification des singularités correspondantes.

Les singularités E_1, E_2 et E_3 des spectres d'absorption et de réflexion de PbI_2 (fig. VII.3 et 4), ont été attribuées à des transitions excitoniques, en raison de leur variation thermique assez importante. Par contre, les singularités A et B ont été associées à des transitions interbandes[73,74,70]. Les résultats expérimentaux, obtenus en électroabsorption et en électroréflexion, permettent d'apporter quelques arguments complémentaires en faveur de l'attribution de certaines singularités à des transitions excitoniques. Nous discuterons ci-dessous les effets observés en électroabsorption et en électroréflexion sur ces singularités de grande énergie.

4.2.1 Raie E_1 - 26800 cm^{-1}

Les structures d'EA et d'ER associées à cette singularité sont assez prononcées et sont probablement dues à un élargissement prépondérant de la raie sous l'effet du champ électrique (fig. VII.16). Le profil de ces structures peut s'expliquer, d'une part, parce que l'élargissement est probablement dominant par rapport au déplacement et, d'autre part, par le fait que la raie E_1 est dissymétrique, mais a une dissymétrie inversée par rapport à celle de la raie excitonique n = 1. Ceci explique le profil assez différent des structures différentielles associées à la raie n = 1 et à la singularité E_1.

La forte variation d'amplitude des structures différentielles, avec le champ électrique et la température (fig. VII.18, 20 et 21) confirme le caractère excitonique de la singularité E_1.

4.2.2 Raie E_2 - 32000 cm^{-1}

Les structures différentielles associées à la raie E_2 ont à peu près le même profil que celles associées à la raie E_1 (au moins en électroréflexion) et leur comportement en fonction du champ électrique et de la température est également très analogue. Ceci est en faveur de l'attribution de la singularité E_2 à une transition excitonique.

4.2.3 Raie à 38800 cm^{-1}

La variation d'amplitude avec le champ électrique et avec la température, ainsi que le profil de cette dernière structure d'électroréflexion à environ 38800 cm^{-1} (fig. VII.19 et 22), montrent que la singularité associée est probablement due, elle aussi, à une transition excitonique.

4.2.4 Autres transitions

En dehors de ces structures qui peuvent être attribuées à des transitions excitoniques, on observe dans les spectres d'EA et d'ER, un certain nombre d'autres structures, faibles, et d'origine plus délicate à déterminer.

La première structure, très faible et très large (entre 24000 et 25500 cm^{-1} à 5°K) est uniquement observée dans des champs suffisamment forts (fig. VII.18'). Aucune structure d'EA ou d'ER n'a été détectée à 4,2°K dans cette région du spectre, principalement à cause de la trop faible intensité du champ électrique. Cette structure peut être associée au pic A, dont la position, difficile à préciser à cause de sa grande largeur (fig. VII.3 et 4'), est cependant très différente en absorption et en réflexion (24750 cm^{-1} en absorption, 24000 cm^{-1} en réflexion). Cette importante différence a déjà été observée par Abrams[76] à 77°K, qui situe le pic A à environ 24450 cm^{-1} et 24000 cm^{-1} en absorption et en réflexion respectivement. De même, Jahnke et Bartels[74] en déterminant les parties réelle et imaginaire ε_1 et ε_2 de la constante diélectrique, obtiennent un écart encore plus important entre les pics de ε_1 et ε_2 (écart de l'ordre de 1150 cm^{-1}). Mais, jusqu'à présent, cette anomalie n'a pas été expliquée. Si l'on se réfère à la structure de bandes calculée par Doni et coll.[66] (fig. II.8'), ainsi qu'à leur interprétation des transitions optiques dans PbI_2, on peut noter que le pic A est associé à une transition interbande $\Gamma_4^+ \longrightarrow \Gamma_4^-$ qui correspond à un point critique de type M_1. D'autre part, ces auteurs soulignent que ce pic ne peut s'expliquer qu'en tenant compte de l'interaction entre différentes couches. Ces faits sont susceptibles de rendre compte de l'anomalie relevée ci-dessus. Il est également possible que la différence de polytype entre échantillons épais et échantillons très minces intervienne dans ce phénomène. Les faibles signaux observés en électroréflexion et uniquement avec un champ électrique suffisamment fort, pourraient correspondre aux bornes de bande de I_{ex} pour les points critiques $M_{1\,p}$, $M_{1\,-}$ ou $M_{2\,-}$ (voir figure I.8').

La seconde structure différentielle à 25900 cm^{-1} a un comportement inhabituel. Cette structure, très faible en EA, devient assez intense et fine en ER à 4,2°K (fig. VII.16'), alors qu'elle est aussi très faible à 85°K (fig. VII.21) et qu'elle varie relativement peu avec le champ électrique (fig. VII.16). De plus, cette structure ne correspond à aucune singularité dans les spectres d'absorption ou de réflexion. Le comportement en partie caractéristique d'une transition interbande et en partie caractéristique

d'une transition excitonique, ne permet pas de conclure quant à la nature de cette transition.

L'attribution du pic B (29200 cm^{-1}) à une transition interbande est partiellement confirmée par les résultats expérimentaux : les structures différentielles d'EA et d'ER sont relativement faibles (fig. VII.16), leur variation avec le champ électrique et la température est assez peu marquée (fig. VII.18 et 21), contrairement aux structures différentielles associées aux transitions excitoniques.

Enfin, les structures différentielles d'électroréflexion entre 34000 cm^{-1} et 38000 cm^{-1} sont toutes assez faibles (fig. VII.17), leurs variations avec le champ électrique sont peu importantes (fig. VII.19), mais on observe un renforcement assez net de la structure à 34300 cm^{-1} entre 85°K et 4,2°K, ainsi qu'un changement de profil notable des structures entre 35500 et 38000 cm^{-1} (fig. VII.22). L'amplitude très faible de ces structures et leur faible variation avec le champ électrique semblent cependant peu compatibles avec les effets observés sur les transitions excitoniques, et ces dernières structures différentielles pourraient être associées à des transitions interbandes. En particulier, le pic E_3 à 36135 cm^{-1} ne semble pas correspondre à une transition excitonique, comme il avait été indiqué auparavant[73,74,70].

Il n'est pas possible, actuellement, de donner une interprétation plus complète de ces structures, en raison du manque de précision du calcul de bandes dont on dispose et du manque d'informations théoriques sur l'effet du champ électrique sur les excitons métastables.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier l'effet d'un champ électrique sur les propriétés optiques de Cu_2O, CuCl et PbI_2, dont les spectres excitoniques sont assez bien connus.

Cette étude a été effectuée avec une technique différentielle, dans laquelle un champ électrique alternatif module les constantes optiques du cristal. Cette modulation provoque des variations plus ou moins importantes de l'intensité lumineuse transmise ou réfléchie par l'échantillon. Le signal qui en résulte est amplifié et mesuré par un amplificateur synchrone à asservissement de phase. Un montage spectrophotométrique de bonne dispersion a été réalisé pour l'étude des spectres électrooptiques dans le visible et l'ultra-violet. D'autres techniques différentielles ont été aussi utilisées, en particulier, une technique de modulation de la longueur d'onde ou de la polarisation de la lumière, pour compléter les résultats obtenus en électroabsorption.

Le spectre d'électroabsorption de Cu_2O au voisinage du bord fondamental a déjà fait l'objet de nombreux travaux et la plupart des résultats ont été interprétés. Néanmoins, quelques détails du spectre restaient inexpliqués, du fait de la très forte dégénérescence des niveaux excitoniques. Nous avons donc repris certaines mesures avec un appareillage plus dispersif et avec d'autres techniques, pour préciser l'origine et la nature des différents niveaux.

Dans le spectre d'électroabsorption au voisinage de la raie 1S jaune quadrupolaire de Cu_2O, on observe une structure principale associée à la raie n = 1 et deux structures plus faibles, de part et d'autre, qui correspondent aux bords d'absorption indirecte vers le niveau n = 1, avec l'émission et l'absorption d'un phonon d'énergie 110 cm^{-1}. En plus de ces structures, nous avons mis en évidence d'autres structures beaucoup plus faibles, qui correspondent à l'absorption ou à l'émission d'autres phonons. L'énergie de ces autres phonons est en assez bon accord avec les valeurs obtenues par ailleurs en électroabsorption, en modulation de longueur d'onde, ainsi qu'avec les évaluations théoriques.

Les techniques de modulation de la longueur d'onde et de la polarisation de la lumière ont été utilisées pour une étude quantitative de la raie n = 1 de la série verte. Une estimation relativement précise de l'intensité d'oscillateur de cette raie a pu être déduite : $f = 2{,}5.10^{-8}$. Aucun effet de polarisation n'a pu être détecté, contrairement à la raie 1S jaune quadrupolaire. Ces mesures confirment l'évaluation théorique des intensités d'oscillateur des transitions quadrupolaires électriques (Γ_{12}^{+} et Γ_{25}^{+}) et dipolaire magnétique (Γ_{15}^{+}) et montrent que la raie 1S verte résulte principalement d'une transition dipolaire magnétique de symétrie Γ_{15}^{+}.

L'étude du spectre d'absorption de la série jaune de Cu_2O a été reprise avec une technique de modulation de la polarisation de la lumière, et en présence de champs électrique et magnétique parallèles. D'importants effets ont été mis en évidence :

- plusieurs composantes des raies de structure fine nD ont pu être résolues
- la décomposition Zeeman des niveaux P est observée
- les raies de structure fine nS et nD qui apparaissent avec le champ électrique sont notablement renforcées en présence du champ magnétique.

L'analyse du comportement de ces différentes structures en fonction de l'orientation des champs électrique et magnétique permet d'identifier les symétries de certaines composantes des raies nD ou des niveaux P.

Les spectres d'électroréflexion des séries excitoniques bleue et violette et des transitions ultra-violettes de Cu_2O ont été étudiés systématiquement. En particulier, le comportement de ces spectres en fonction du champ électrique, de la température et de la polarisation de la lumière a été étudié en détail. L'analyse des résultats expérimentaux montre que les effets du champ électrique sur les raies bleues et violettes sont dus à un effet quadratique sur les excitons, effet qui se traduit par un élargissement prépondérant des raies excitoniques, accompagné d'un faible déplacement vers les petites énergies.

Les effets d'anisotropie observées sur ces raies bleues

et violettes mettent en évidence un effet Stark quadratique sur la bande de conduction Γ_8^-. L'interprétation des spectres d'électroréflexion dans l'ultra-violet est plus délicate, mais la nature excitonique ou interbande de différentes transitions peut être qualitativement confirmée.

L'étude antérieure à 85°K des effets électrooptiques linéaire et quadratique de CuCl a été complétée à 4,2°K. Les résultats obtenus confirment les mesures précédentes et sont en bon accord avec les prévisions théoriques : l'effet électrooptique linéaire est fortement anisotrope et correspond à un déplacement anisotrope des bandes de valence Γ_7 et Γ_8, dans des directions opposées, alors que l'effet quadratique ne présente pas d'anisotropie notable et est dû à un effet quadratique du champ sur les excitons. Mais l'étude à 4,2°K met en évidence plusieurs phénomènes nouveaux :

- un épaulement faible apparaît au pied des structures différentielles associées aux raies n = 1 fine et diffuse, cet épaulement est probablement dû à la présence de l'exciton longitudinal, observé à proximité immédiate, dans un champ magnétique
- une structure intense est observée au niveau de la raie n = 2 de la série fine, et la raie de structure fine 2P apparaît et se renforce avec le champ électrique, dans le pied de cette structure associée à la raie 2S
- une série d'oscillations correspond aux raies et à la structure vibrationnelle, observées uniquement dans les spectres d'absorption et de photoconductivité.

Enfin, nous avons étudié les spectres d'électroabsorption et d'électroréflexion de PbI_2. La comparaison des spectres d'électroabsorption et d'électroréflexion d'échantillons monocristallins très minces avec les spectres d'électroréflexion de monocristaux épais, au voisinage du bord fondamental, montre qu'il existe des différences notables entre les deux espèces de cristaux qui appartiennent sans doute à des polytypes différents. L'analyse des signaux différentiels d'électroabsorption, associés à la raie n = 1 excitonique, montre que le champ électrique déplace cette raie vers

les petites énergies, puis l'élargit légèrement quand il augmente. Ces résultats sont en bon accord avec la théorie des effets quadratiques du champ électrique sur les excitons. L'interprétation des spectres d'électroabsorption et d'électroréflexion dans l'ultraviolet, quoique plus délicate, permet de confirmer en grande partie, la nature excitonique ou interbande de différentes transitions et leur localisation éventuelle dans la zone de Brillouin.

Cette étude des effets du champ électrique sur les spectres optiques de Cu_2O, CuCl et PbI_2 apporte des renseignements nouveaux sur les propriétés optiques de ces composés, ainsi que sur leurs structures de bandes. L'origine et la nature de diverses transitions ont été confirmées ou établies. D'autre part, cette étude montre que l'effet du champ électrique sur les excitons peut se manifester de plusieurs manières :

- par l'effet Stark quadratique sur le mouvement relatif de l'exciton, effet le plus fréquemment observé
- par un effet Stark sur les bandes d'énergie qui participent à la formation de l'exciton (polarisation des raies bleues et violettes de Cu_2O, effet électrooptique linéaire de CuCl)
- par un effet sur la symétrie globale des différents niveaux excitoniques (raies nS et nD de la série jaune de Cu_2O).

Mais l'identification des structures différentielles dans les spectres électrooptiques, au-delà du bord fondamental, est beaucoup plus complexe et l'interprétation de certaines structures ne peut être établie clairement. Ces difficultés proviennent du calcul de bandes insuffisamment précis (Cu_2O) ou incomplet (PbI_2), et d'un manque d'informations théoriques sur le comportement des excitons métastables en présence d'un champ électrique.

Finalement, ce travail démontre l'importance des effets d'excitons dans les spectres électrooptiques des semiconducteurs étudiés. Ces effets excitoniques, souvent prédominants, ne doivent donc pas être négligés pour l'interprétation des spectres obtenus avec une technique de modulation.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G.F. BASSANI - Proc. Int. School Phys."Enrico Fermi", Course XXXIV, éd. J. Tauc (Acad. Press), 33 (1966)

(2) G. HARBEKE - Phys. Stat. Solidi, 27, 9 (1968)
"Optical Properties of Solids", éd. F. Abelès (North Holland), 21 (1972)

(3) L. LANDAU et E. LIFSHITZ - Mécanique quantique, éd. Mir (Moscou)

(4) L. VAN HOVE - Phys. Rev., 89, 1189 (1953)

(5) J.C. PHILLIPS - Phys. Rev., 136, A1705 (1964)
Solid State Physics, éd. F. Seitz et D. Turnbull (Acad. Press), 18, 55 (1966)

(6) R.J. ELLIOTT - Phys. Rev., 108, 1384 (1957)
" " , 124, 340 (1961)

(7) H. HAKEN - Fortschr. Phys., 38, 271 (1958)
Z. Phys., 155, 223 (1959)
J. Phys. Chem. Solids, 8, 166 (1959)

(8) S. NIKITINE - J. Chim. Phys., 55, 621 (1958)
Prog. Semiconductors, 6, 233 (1962)

(9) G.H. WANNIER - Phys. Rev., 52, 191 (1937)
N.F. MOTT - Proc. Roy. Soc., A167, 384 (1938)

(10) A. DAUNOIS - Thèse 3ème Cycle, Strasbourg (1967)

(11) J.J. HOPFIELD - J. Phys. Chem. Solids, 15, 97 (1960)

(12) M. BALKANSKI et J. DES CLOIZEAUX - J. Phys. Rad., 21, 825 (1960)

(13) B. VELICKY et J. SAK - Phys. Stat. Solidi, 16, 147 (1966)

(14) C.B. DUKE et B. SEGALL - Phys. Rev. Lett., 17, 19 (1966)

(15) J. HERMANSON - Phys. Rev. Lett., 18, 170 (1967)
Phys. Rev., 166, 893 (1968)

(16) E.O. KANE - Phys. Rev., 180, 852 (1969)

(17) G.F. KOSTER et J.C. SLATER - Phys. Rev., 96, 1208 (1954)

(18) W. FRANZ - Z. Naturforsch., 13a, 484 (1958)

(19) L.V. KELDYSH - Sov. Phys. JETP, 34, 788 (1958)

(20) K. THARMALINGAM - Phys. Rev., 130, 2204 (1963)

(21) J. CALLAWAY - Phys. Rev., 130, 549 (1963)
" " , 134, A998 (1964)

(22) C.M. PENCHINA - Phys. Rev., 138, A924 (1965)

(23) M. CHESTER et L. FRITSCHE - Phys. Rev., 139, A518 (1965)

(24) Y. YACOBY - Phys. Rev., 140, A263 (1965)
(25) B.O. SERAPHIN et N. BOTTKA - Phys. Rev., 139, A560 (1965)
B.O. SERAPHIN - Phys. Rev., 140, A1716 (1965)
(26) J.C. PHILLIPS et B.O. SERAPHIN - Phys. Rev. Lett., 15, 107 (1965)
J.C. PHILLIPS - Phys. Rev., 146, 584 (1966)
(27) D.E. ASPNES - Phys. Rev., 147, 554 (1966)
" " , 153, 972 (1967)
D.E. ASPNES, P. HANDLER et D.F. BLOSSEY - Phys. Rev., 166, 921 (1968)
(28) F. AYMERICH et F. BASSANI - Nuovo Cimento, 48b, 358 (1967)
" " , 56b, 295 (1968)
(29) R. ENDERLEIN et R. KEIPER - Phys. Stat. Solidi, 19, 673 (1967)
" " " , 23, 127 (1967)
R. ENDERLEIN - Phys. Stat. Solidi, 20, 295 (1967)
(30) H. HAKEN - Séminaire Interne, Strasbourg (1959)
Proc. Int. Conf. Phys. Semicond. Exeter, 462 (1962)
(31) C.B. DUKE - Phys. Rev. Lett., 15, 625 (1965)
C.B. DUKE et M.E. ALFERIEFF - Phys. Rev., 145, 583 (1966)
(32) H.I. RALPH - J. Phys. C (G.B.), 1, 378 (1968)
(33) R. ENDERLEIN, R. KEIPER et W. TAUSENDFREUND - Phys. Stat. Solidi 33, 69 (1969)
(34) J.D. DOW et D. REDFIELD - Phys. Rev., B1, 3358 (1970)
J.D. DOW, B.Y. LAO et S.A. NEWMAN - Phys. Rev., B3, 2571 (1971)
F.C. WEINSTEIN, JD. DOW et B.Y. LAO - Phys. Rev., B4, 3502 (1971)
B.Y. LAO, J.D. DOW et F.C. WEINSTEIN - Phys. Rev., B4, 4424 (1971)
(35) D.F. BLOSSEY - Phys. Rev., B2, 3976 (1970)
" " , B3, 1382 (1971)
(36) M. CARDONA - "Modulation Spectroscopy" dans Solid State Phys. éd. F. Seitz et D. Turnbull (Acad. Press), Suppl. 11 (1969)
"Modulation Spectroscopy of Semiconductors" Festkörperprobleme, X, 125 (1970)
(37) B.O. SERAPHIN - "Modulated reflectance", dans Optical Properties of Solids, éd. F. Abelès (North Holland), 163 (1972)
"Electroreflectance" dans Semiconductors and Semimetals, éd. R.K. Willardson et A.C. Beer (Acad. Press), IX, 1 (1972)
(38) Y. HAMAKAWA, F.A. GERMANO et P. HANDLER - Phys. Rev., 167, 709 (1968)

(39) B.O. SERAPHIN et N. BOTTKA - Phys. Rev., 145, 628 (1966)
(40) D.E. ASPNES et M. CARDONA - Phys. Rev., 173, 714 (1968)
(41) Q.H.F. VREHEN - Phys. Rev., 145, 675 (1966)
(42) Y. HAMAKAWA, F.A. GERMANO et P. HANDLER - J. Phys. Soc. Japan, Suppl., 21, 111 (1966)
Phys. Rev., 167, 703 (1968)
(43) S. NIKITINE - J. Phys. Suppl., 28, C3-80 (1967)
(44) E.F. GROSS - Usp. Fiz. Nauk, 63, 575 (1957)
(45) J.L. DEISS - Thèse, Strasbourg (1970)
(46) J.L. DEISS - Thèse 3ème Cycle, Strasbourg (1963)
(47) C.M. PENCHINA, J.K. PRIBRAM et J. SAK - Phys. Rev., 188, 1240 (1969)
(48) J.E. ROWE et D.E. ASPNES - Phys. Rev. Lett., 25, 162 (1970)
(49) J.P. DAHL et A.C. SWITENDICK - J. Phys. Chem. Solids, 27, 931 (1966)
(50) S. NIKITINE, J.B. GRUN et M. SIESKIND - J. Phys. Chem. Solids, 17, 292 (1961)
(51) J.B. GRUN, M. SIESKIND et S. NIKITINE - J. Phys. Rad., 22, 176 (1961)
(52) A. DAUNOIS, J.L. DEISS et B. MEYER - J. Phys., 27, 142 (1966)
(53) S. BRAHMS et S. NIKITINE - Solid State Commun., 3, 209 (1965)
S. BRAHMS, S. NIKITINE et J.P. DAHL - J. Phys. Suppl., 28, C3-32 (1967)
(54) S.A. MOSKALENKO et A.I. BOBRYSHEVA - Sov. Phys. Solid State, 4, 1462 (1963)
(55) E.F. GROSS, A.A. KAPLYANSKI et V.T. AGEKYAN - Sov. Phys. Solid State, 4, 1588 (1963)
(56) K.S. SONG - J. Phys., 28, 195 (1967)
J. Phys. Chem. Solids, 28, 2003 (1967)
(57) R. REISS et S. NIKITINE - C.R. Acad. Sci., 250, 2682 (1960)
(58) S. NIKITINE, J. RINGEISSEN et C.T. SENNETT- Proc. VIIth Int. Conf. Phys. Semicond. Paris, éd. Dunod, 279 (1964)
(59) J. RINGEISSEN - Thèse, Strasbourg (1967)
(60) F. POCKELS- Lehrbuch der Kristalloptik, Leipzig (1906)
(61) S. NAMBA - J. Opt. Soc. Amer., 51, 76 (1961)
(62) F. STERZER, D. BLATTNER et S. MINITER - J. Opt. Soc. Amer., 54, 62 (1964)

(63) E. MOHLER - Phys. Stat. Solidi, 29, K55 (1968)
" " " , 38, 81 (1970)
(64) S. RAMASESHAN, G.S. RANGANATH, T.G. RAMESH et S.R. RAJAGOPALAN - Mat. Res. Bull., 4, 535 (1969)
(65) R.S. MITCHELL - Z. Kristallog., 111, 372 (1959)
(66) E. DONI, G. GROSSO et G. SPAVIERI - Solid State Commun., 11, 493 (1972)
(67) S. NIKITINE et G. PERNY - C.R. Acad. Sci., 240, 64 (1955)
I. IMAI - J. Phys. Chem. Solids, 22, 81 (1961)
S. NIKITINE, J. SCHMITT-BURCKEL, J. BIELLMANN et J. RINGEISSEN - J. Phys. Chem. Solids, 25, 951 (1964)
M.R. TUBBS et A.J. FORTY - J. Phys. Chem. Solids, 26, 711 (1965)
(68) S. NIKITINE et J. BIELLMANN - J. Phys. Suppl., 27, C2-95 (1966)
(69) L. GHITA et E. TENESCU - Phys. Stat. Solidi, 24, K175 (1967)
(70) C. GÄHWILLER et G. HARBEKE - Phys. Rev., 185, 1141 (1969)
(71) M.R. TUBBS - Phys. Stat. Solidi, 49, 11 (1972)
(72) J. BIELLMANN - Thèse, Strasbourg (1972)
(73) D.L. GREENAWAY et R. NITSCHE - J. Phys. Chem. Solids, 26, 1445 (1965)
D.L. GREENAWAY et G. HARBEKE - J. Phys. Soc. Japan, Suppl., 21, 151 (1966)
(74) S. BRAHMS - C.R. Acad. Sci., 261, 5052 (1965)
(75) A. DAUNOIS, J.L. DEISS et S. NIKITINE - C.R. Acad. Sci., 268, 930 (1969)
(76) P.I. PEROV, L.A. AVDEEVA et M.I. ELINSON - Sov. Phys. Solid State, 11, 438 (1969)
(77) M. GROSMANN - J. Chim. Phys., 62, 1129 (1965)
(78) C. SCHWAB - Thèse, Strasbourg (1970)
(79) C. SCHWAB, J. RINGEISSEN, R. HEIMBURGER et S. NIKITINE - J. Chim. Phys., 65, 1035 (1968)
(80) M. CARDONA, K.L. SHAKLEE et F.H. POLLACK - Phys. Rev., 154, 696 (1967)
(81) R.A. FORMAN, D.E. ASPNES et M. CARDONA - J. Phys. Chem. Solids, 31, 227 (1970)
(82) J.C. MERLE - à paraître
(83) E.F. GROSS - Nuovo Cimento, Suppl., 3, 672 (1956)
Sov. Phys. Usp., 5, 195 (1962)

(84) S. NIKITINE - "Excitons" dans Optical Properties of Solids, éd. S.S. Mitra (Plenum Press), 197 (1969)

(85) S. NIKITINE, J.B. GRUN et M. CERTIER - Phys. Mat. Cond., 1, 214 (1963)
V.T. AGEKYAN, E.F. GROSS et A.A. KAPLYANSKI - Sov. Phys. Solid State, 7, 623 (1965)

(86) J.L. DEISS, J.B. GRUN et S. NIKITINE - J. Phys. Rad., 24, 206 (1963)

(87) J.B. GRUN, M. SIESKIND et S. NIKITINE - J. Phys. Chem. Solids, 21, 119 (1961)
E.F. GROSS et CHANG KUANG-YIN - Sov. Phys. Solid State, 4, 186 (1962)

(88) S. BRAHMS et M. CARDONA - Solid State Commun., 6, 733 (1968)

(89) J.L. DEISS, A. DAUNOIS et S. NIKITINE - Solid State Commun., 8, 521 (1970)

(90) C. CARABATOS - Thèse, Strasbourg (1971)
C. CARABATOS et B. PREVOT - Phys. Stat. Solidi, 44, 701 (1971)

(91) A. DAUNOIS, J.C. MERLE, J.L. DEISS et S. NIKITINE - Phys. Stat. Solidi, 50, 691 (1972)

(92) J.L. DEISS, A. DAUNOIS et S. NIKITINE - Solid State Commun., 9, 217 (1971)

(93) S. NIKITINE, J.L. DEISS et A. DAUNOIS - Optics Commun., 3, 95 (1971)

(94) J.B. GRUN - Thèse, Strasbourg (1962), Rev. Opt., 41, 439 (1962)
J.B. GRUN et S. NIKITINE - J. Phys., 24, 355 (1963)

(95) E.F. GROSS, B.P. ZAKHARCHENYA et N.M. REINOV - Dokl. Akad. Nauk, 97, 57 (1954); 97, 221 (1954)
E.F. GROSS, B.P. ZAKHARCHENYA et L.M. KANSKAYA -Sov. Phys. Solid State, 3, 706 (1961)
J.B. GRUN et S. NIKITINE - J. Phys. Rad., 23, 159 (1962)

(96) J.L. DEISS, A. DAUNOIS et S. NIKITINE - Solid State Commun., 7, 1417 (1969) ; 9, 603 (1971)

(97) M. CERTIER - Thèse, Strasbourg (1969)

(98) E.F. GROSS, A.G. ZHILICH, B.P. ZAKHARCHENYA, V.P. MAKAROV et A.I. SIBILEV - Sov. Phys. Solid State, 5, 238 (1963)

(99) A. DAUNOIS, J.L. DEISS, J.C. MERLE, C. WECKER et S. NIKITINE - Proc. XIth Int. Conf. Phys. Semicond., Varsovie, 1402 (1972)

(100) J.C. MERLE, C. WECKER, A. DAUNOIS, J.L. DEISS et S. NIKITINE - Proc. Ist Int. Conf. Modul. Spectr., Tucson (1972) Surf. Science, 37, 347 (1973)

(101) B.S. MONOZON, R.P. SEYSYAN et YU L. SHELEKIN - Phys. Stat. Solidi, 54, 719 (1972)

(102) S. NIKITINE et R. REISS - J. Phys. Chem. Solids, 16, 237 (1960)

(103) A. DAUNOIS, J.L. DEISS et S. NIKITINE - Solid State Commun., 10, 649 (1972)

(104) C. NOGUET, C. SCHWAB, C. SENNETT, M. SIESKIND et C. VIEL - J. Phys., 26, 317 (1965)

(105) S. NIKITINE - X^{e} Cong. Europ. Spectr. Molécul., Liège (1969) Mémoires Soc. Roy. Sci. Liège, XX, 201 (1970)

(106) S.N. SHESTATSKII, V.V. SOBOLEV et N.P. LIKHOBABIN - Phys. Stat. Solidi, 42, 669 (1970)

(107) S. BRAHMS - Phys. Stat. Solidi, 51, 509 (1972)

(108) A.I. BOBRYSHEVA et S.A. MOSKALENKO - Sov. Phys. Semicond., 2, 361 (1968)

(109) M. CARDONA - Phys. Rev., 129, 69 (1963)

(110) J. RINGEISSEN et S. NIKITINE - J. Phys. Suppl., 28, C3-48 (1967)
A. CORET et J. RINGEISSEN - J. Phys. Suppl., 28, C3-53 (1967)
J. RINGEISSEN, A. CORET et S. NIKITINE - Localized excitations in Solids, éd. R.F. Wallis (Plenum Press), 297, 306 (1968)

(111) S. NIKITINE, J. RINGEISSEN et J.L. DEISS - J. Phys. Rad., 23, 890 (1962)

(112) A. DAUNOIS, J.L. DEISS et S. NIKITINE - C.R. Acad. Sci., 268, 977 (1969)

(113) S. NIKITINE, M. CERTIER, J. RINGEISSEN et J.C. MERLE - C.R. Acad. Sci., 262, 198 (1966)
M. CERTIER, C. WECKER et S. NIKITINE - Phys. Lett., 28A, 307 (1968)
M. CERTIER, C. WECKER, S. NIKITINE et J.C. MERLE - Phys. Lett., 33A, 270 (1970)

(114) W. STAUDE - Phys. Stat. Solidi, 43, 367 (1971)

(115) T. KODA, T. MITANI et T. MURAHASHI - Phys. Rev. Lett., 25, 1495 (1970)
T. KODA, T. MURAHASHI, T. MITANI, T. SAKODA et Y. ONODERA - Phys. Rev., B5, 705 (1972)

(116) Y. ONODERA et Y. TOYOZAWA - J. Phys. Soc. Japan, 22, 833 (1967)
" " " " , 24, 341 (1968)
(117) C. JUNG, J. RINGEISSEN et S. NIKITINE - Optics Commun., 1, 25 (1969)
(118) J. RINGEISSEN - Communication privée
(119) M.I. SHMIGLYUK - Sov. Phys. Solid State, 14, 696 (1972)
(120) Y. TOYOZAWA - Prog. Theor. Phys., 19, 124 (1958)
" " " , 20, 53 (1958)
(121) A.E. DUGAN et H.K. HENISCH - J. Phys. Chem. Solids, 28, 971 (1967)
(122) J. BORDAS et E.A. DAVIS - Solid State Commun., 12, 717 (1973)
(123) G. BALDINI et S. FRANCHI - Phys. Rev. Lett., 26, 503 (1971)
(124) G. HARBEKE et E. TOSATTI - Phys. Rev. Lett., 28, 1567 (1972)
G. HARBEKE, F. BASSANI et E. TOSATTI - Proc. XIth Int. Conf. Phys. Semicond., Varsovie, 163 (1972)